

超高压力技術に関する研究

(第4報)

1995

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第84号

目 次

1. 研究概要および構成	1
1.1 研究概要	1
1.2 研究構成員	3
1.3 高圧力研究会	4
1.4 執筆分担	4
2. 大容量超高圧合成装置の開発に関する研究	5
2.1 FBH型ベルト装置の開発と整備	5
2.2 ベルト型高圧装置の温度計測技術の開発	6
2.3 高温発生：8 GPa 領域における2000°C以上の高温安定発生法の確立	11
3. ダイヤモンドの超高圧合成に関する研究	13
3.1 無機塩を触媒とするダイヤモンド合成	13
3.2 りんを触媒とするダイヤモンド合成	17
3.3 耐熱性ダイヤモンド焼結体の合成	20
3.4 超高圧水熱条件下のダイヤモンドの結晶成長	27
4. cBN の超高圧合成に関する研究	31
4.1 反応焼結による透光性 cBN 焼結体の合成	31
4.2 cBN 粉末を出発原料とした cBN 焼結体の合成	34
4.3 不純物をドーブした多結晶半導体の合成	41
4.4 BN 多形の P-T 相関係	46
5. BC ₂ N 系化合物の高圧合成に関する研究	57
5.1 金属触媒を用いた高圧相 BC ₂ N の合成	57
5.2 直接変換法による立方晶 B-C-N 系高圧相の合成	60
6. 超高圧力発生とその場観察技術の開発に関する研究	67
6.1 DAC レーザー装置の開発	67
6.2 MAX90装置用放射型スリットの開発	71
7. 超高圧下の物質状態に関する研究	76
7.1 各種元素の超高圧 X線回折実験	76
7.2 非晶質 H ₂ O の相関係	82
8. 二段式軽ガス銃衝撃圧縮装置の開発に関する研究	87
9. 残された問題点と将来の展望	95
10. 研究成果	96

1. 研究概要および構成

1.1 研究概要

超高压力ステーション(以下、HPS と略称する)は、昭和52年に、超高压力下での材料合成および物性研究を推進するため、それに適した超高压実験システムを開発する、開発した実験システムを用いて関連研究グループと共同で上記研究を行う、の2点を目的に発足した。HPS では発足以来この目的にそって、装置開発と超高压下の材質研究とを一体化させて研究を行ってきた。その研究成果は昭和55年に第1報(無機材質研究所研究報告書第25号)、昭和60年に第2報(同44号)、平成2年に第3報(同63号)が出版された。本報告は第4報であり、平成2年度から平成6年度までの第4期、5年間の研究成果を取りまとめたものである。

HPS の研究テーマは、大容量超高压合成装置の開発とそれを利用した超高压下の材料合成研究、および超高压発生とその場観察技術の開発研究に大別される。具体的には、前者はベルト型超高压合成装置の開発とそれを用いたダイヤモンドや立方晶窒化ホウ素(cBN)等超硬質物質の合成研究であり、後者はダイヤモンドアンビルセル(DAC)やキュービックアンビル装置を超高压発生装置とするX線実験システムの開発とそれを用いた超高压下、あるいは超高压・高温下のX線による各種物質のその場観察研究である。一方、従来、第8研究グループでダイヤモンド等の合成研究に使われていた衝撃圧縮についても、同グループが解散再編成された機会に、平成6年度よりHPSが引き継ぎ、開発研究が行われるようになった。

尚、平成5年度から、科学技術振興調整費によるCOE(中核的研究拠点)育成プロジェクトが発足し、当研究所も対象機関の一つに選ばれた。COE育成プロジェクトとは、当研究所の「超高压」、「超高温」、「超微細」の3領域をCOE育成領域と指定し、10年計画で世界の指導的研究機関にまで育成しようとするものである。なかでも、HPSを中核とする「超高压」領域は、平成5年度から5年間にわたって振興調整費充当領域に指定され、COE育成プロジェクトの中心を担うことになった。本報告の後半2年の研究は、COEプロジェクトのもとに遂行された。

第2章は、大容量超高压合成装置の開発についてである。HPSは、第3期において8GPa領域の超高压合

成装置としてFB30H型ベルト装置を設計・試作したが、第4期においては、FB30Hの性能向上を図るとともに、他のFBH型装置の導入も行った。現在、超高压力ステーションは、シリンダー口径の異なる4種のFBH型ベルト装置、即ち、FB25H、FB30H、FB40H、FB60Hを所有している。ここで、装置名に付した数字はベルト装置のシリンダー口径に対応する。FB30Hを除いて全て第4期で導入したが、装置設計は前報で述べたFB30Hと基本的に同じである。超高压合成装置にとって、高温をいかに安定に発生させるかは、圧力発生に劣らず重要である。そこで、第4期はFB30H装置を用いて8GPa領域の超高压空間における温度発生および計測と制御技術の開発に取り組み、2000°C以上の温度を安定に発生させることができた。これによりFB30H装置は超高压合成装置としての能力が格段に向上し、第3章から5章で述べるように、8GPa、2500°C領域の超高压合成研究を安定して行うことができるようになった。

第3章は、ダイヤモンドの合成研究について述べる。従来、ダイヤモンドの高圧合成はVIII族金属など遷移金属を触媒(溶媒)に用いて行われてきた。金属触媒は触媒能が大きく工業生産に優れているが、合成されたダイヤモンドは、砥粒にしる焼結体にしる包有物としてあるいは焼結助剤として触媒金属と共存し、これが黒鉛化や熱応力の原因となりダイヤモンド本来の性質が損なわれる。そこで、金属触媒法以外のダイヤモンド合成法を開発することは、優れた特性をもつ新しいダイヤモンド素材の開発のために不可欠である。この観点から第4期では新しい触媒探索研究に精力的に取り組み、以下のような成果を得た。いずれも生成条件が大略7.7GPa、2000°Cと金属触媒法に較べて高いという問題はあるが、新しいダイヤモンドの合成法を開拓したという点で意義は大きい。(1)アルカリ、アルカリ土類金属の炭酸塩、硫酸塩、水酸化物は、7.7GPa、2150°Cの条件で黒鉛を全てダイヤモンドに変換し、これらがダイヤモンド合成触媒として作用することが明らかとなった。(2)リン元素も、7.7GPa、2200°Cで黒鉛を全てダイヤモンドに変換し、触媒作用を示すことが明らかになった。変換に必要な最低の圧力・温度は、7.7GPa、1800°C程度であったが、6.5GPa、1800°Cの条件ではダ

ダイヤモンド種結晶上への成長のみ認められた。(3) Ca, Mg, Sr の炭酸塩はダイヤモンドの焼結助剤としても有効で、これらを焼結助剤としたダイヤモンド焼結体は真空中、1400°Cの処理後も大きな変化が認められず、通常の金属助剤の焼結体に較べて著しく耐熱性が向上した。(4)7.7GPa, 2000°C領域で、黒鉛-H₂O系からダイヤモンドを結晶成長させることができた。

第4章は、cBNの高圧合成に関する研究で、多結晶体(焼結体)に関するものと、BN多形の圧力-温度安定関係に関するものに大別される。

通常市販されているcBN焼結体は多量の焼結助剤を含む複合体で、主に切削工具等に用いられている。HPSでは、焼結助剤を用いずに高純度・高緻密でかつ新たな特性を有する焼結体を合成する目的で研究を行い、以下の成果を得た。(1)脱酸素処理した高結晶性のhBNを7.7GPa, 2150°Cで処理して、反応焼結法により粒径2-5 μ mの均質な透光性cBN焼結体を得た。焼結体は単結晶なみの硬さを有し、切削工具特性も優れていた。また、hBNに少量の塩酸を添加することにより、6.5GPa, 1900°Cと上記よりゆるやかな条件で透光性焼結体を得ることができた。(2)7.7GPa, 2000-2400°Cの条件で粒径0.5~12 μ mの各種cBN粒子を助剤無添加で固相焼結することにより、透光性cBN焼結体を得た。焼結体の粒径は初期粒子径により制御可能で、また硬さや工具特性などの機械的性質は(1)で得られたものと同様であった。(3)Beをドープした半導体cBN粒子を合成し、これを(2)と同様に固相焼結することにより、P型のcBN多結晶半導体を合成した。この比抵抗は10k Ω cm程度で、電気抵抗の活性化エネルギーは0.25eV程度であった。また、非線形なI-V特性を示した。

BNには、低圧相としてhBNとrBNが、高圧相としてcBNとwBNが知られているが、相互のP-T安定関係は必ずしも明確でない。そこで、これをはっきりさせるため、rBNを出発原料として、その高圧高温下における転移挙動をMAX90装置を用いたX線その場観察とFB30Hベルト装置を用いた回収実験で調べた。その結果、(1)室温加圧において、rBNは0.2GPa程度で乱層化を生じ、7-8GPa付近でwBNに転移する。ただし、このwBNは減圧により再び乱層化する、(2)wBNに転移した後の昇温過程では、hBNを出発試料とした場合と同様の振る舞いを示し、8GPa領域では1350°C付近でcBNに転移する、(3)rBNは常圧下では2000°Cまで安定であるにも拘わらず、5GPaでは1000°C付近でhBNに転移する、(4)600°Cで等温加圧を行った場合には、室温の加圧で見られたwBNへの転移が見ら

れず、8GPa領域での加熱により直接cBNに転移する、等が明らかになった。

第5章はBC₂N系化合物の合成についてである。黒鉛型構造をもつ低圧相BC₂N化合物は、黒鉛→ダイヤモンド、hBN→cBN転移と同様、高圧下でダイヤモンド構造への転移が期待される。その転移圧力・温度条件、触媒の有無、高圧相の構造や組成等を明かにすることは新たな超硬質材料探索にとって非常に興味深い問題である。そこで、低圧相BC₂Nをダイヤモンド合成触媒であるCoとともに、5.5GPa, 1500°Cで処理したところ、BC₂N組成の高圧相は合成出来なかったが、ダイヤモンドとcBNを同時に合成することができた。低圧相BC₂Nを更に高圧高温の7.7GPa, 2000-2400°Cの条件で無触媒で処理したところ、7.7GPa, 2150°Cで高圧相が出現した。高圧相転移は温度上昇とともに進行し、2400°Cでほぼ完了した。高圧相はダイヤモンド、cBN、B-C-N化合物の3相から構成され、温度上昇に伴い、ダイヤモンドとcBNへ2相分離が進行し、粒径も20-30nmから500nmへと大きくなった。このことから、7.7GPaにおいては、B-C-N系の熱力学的安定な相はダイヤモンドとcBNの2相である可能性が大きいと言える。

第6章では、超高压力発生とその場観察技術の開発について述べる。HPSでは従来よりX線その場観察装置として、DAC装置およびキュービクアンビル装置の開発研究を行い、これを用いて高圧X線研究を行ってきた。前者の発生圧力は100GPaを越えるが、室温に限られていた。そこで、第4期後半において、加圧中の試料にレーザービームを照射し、高圧高温を同時発生できるDAC/レーザー装置を導入した。レーザーはCO₂レーザーとNd:YLFレーザーの2種類の赤外レーザーで、加熱する試料の光吸収帯により使い分ける。現在、測温系を除いて装置はほぼ完成し、これを用いて黒鉛からダイヤモンドへの直接変換を実現した。後者は、軌道放射光をX線源としたMAX90と呼ばれる高温高圧X線装置で、高エネルギー研究所と共同で開発している。装置の詳細は第3報で述べた。第4期ではX線測定系の開発整備を行い、短時間の測定で良質のX線回折像を得ることができる放射型スリットを開発した。

第7章は超高压下の物質状態の研究についてである。超高压下で新物質の合成を行おうとすると、まず構成元素の超高压下の状態を知る必要がある。この観点から、第4期では、セシウム、インジウム、バリウム、亜鉛、マンガン、コバルトの室温高圧下での構造変化

を調べ、これら金属元素の高圧力下での結合力に関する知見を得た。セシウムでは、72GPaで新しい構造相転移を発見し、これがhcpまたはdhcpの結晶構造をとることを明かにした。インジウムについても45GPaで新たな構造相転移を見つけ、これが面心正方晶から面心斜方晶への転移であることを明かにした。バリウムについては高圧相の構造決定を行い、45GPa以上で出現する第5相をhcp構造と決定し、それが90GPaまで安定に存在することを確認した。亜鉛については、高圧X線回折実験を126GPaまで行い、六方晶c/a軸比の体積依存性が9.1GPaを境に変化することを見出した。これは $c/a=\sqrt{3}$ で起こり、フェルミ面のトポロジー変化に対応するものと考えられる。マンガンの高圧X線回折実験を190GPaまで行い、165GPa付近でbcc構造への高圧相転移の兆候を見出した。コバルトについても80GPaまでX線回折実験を行い、hcp/fcc共存に対する圧力効果、hcp相の軸比の圧力変化等を調べた。その結果、hcp相とfcc相は約15GPaまで共存するが、それ以上の圧力ではhcp相だけになった。また、hcp相の軸比c/aは圧力とともに減少し、80GPaでは $c/a=1.607$ 程度になった。

超高压下における結晶-非晶転移、非晶-非晶転移は高压物質科学の重要な分野を形成しつつある。そこで、低密度アモルファス相と高密度アモルファス相の2つの非晶相が知られているH₂Oについて、相関係を調べた。まず、DACを用いた直接観察とラマン分光から二つの非晶相が存在し、それらが可逆的に転移することを認めた。更に転移圧力と体積変化を明らかにするため、ピストン・シリンダー装置を用いて圧力-体積-温度関係を測定した。その結果、120-140Kの温度において、非晶相間の転移が約0.2GPaの転移圧力を中心に、約20%の体積変化と圧力ヒステリシスをともなって可逆的且つ急速に起こるのを認めた。これは非晶-非晶転移が一次の相転移であることを示している。

第8章においては、平成5年度末に導入した2段式

軽ガス銃衝撃圧縮装置の仕様と開発状況について述べる。本装置は、衝撃圧縮下での材料開発研究を行うため、100GPa以上の衝撃圧が安定発生すること、平面性の良い衝撃波で解析が容易なこと、広範囲な衝撃条件が容易に設定できること、等を条件に導入された。本装置は、重量10~25gの飛翔体を、内径80mmの圧縮管で圧縮された水素ガスあるいはヘリウムガスを駆動力として、内径25mmあるいは18mmの発射管中に飛ばし、最高7 km/sで試料に平面衝突させ衝撃波を発生させる設計である。平成6年度末現在、装置の立ち上げはほぼ完了し、ヘリウムを駆動ガスとして飛翔体速度5.2km/sを実現した。

1.2 研究構成員

総合研究官

山岡 信夫（昭和62年7月～現在）

主任研究官

下村 理（昭和52年5月～平成4年9月まで）

赤石 實（平成3年4月～現在）

関根 利守（平成6年4月～現在）

三島 修（昭和62年7月～現在）

竹村 謙一（昭和63年7月～現在）

谷口 尚（平成5年4月～現在）

福島 整（平成6年12月～現在）

研究員

谷口 尚（平成元年2月～平成5年3月）

遊佐 齊（平成6年4月～現在）

小林 敬道（平成7年2月～現在）

科学技術特別研究員

矢尾板憲一（平成3年10月～平成6年9月）

中野 智志（平成4年10月～平成7年3月）

技術職員

大沢 俊一（昭和52年5月～平成5年3月）

長島 隆（昭和52年12月～平成5年3月）

1.3 高圧力研究会

回	年月日	題 目	外 部 出 席 者
42	2. 7. 19	中国における超高压利用研究及びダイヤモンド合成研究の発展と現状	Gou Quing-Quan (中国成都科技大) 若槻雅男 (筑波大)
43	3. 9. 20) 3. 9. 21	黒鉛-ダイヤモンド変換に関連する最近の動向	秋本俊一 (学士院会員), 鍵 裕之 (筑波大), 小野寺昭史 (大阪大), 近藤建一 (東工大), 八木健彦 (東大), 高橋栄一 (東工大), 大谷栄治 (東北大), 内海涉 (東大), 亀掛川卓美 (高エ研), 平井寿子 (東工大), 神崎正美 (東工大), 浦川 啓 (原研)
44	5. 8. 5	これからの超高压材質研究: 次世代超高压技術の開発と新物質探索研究	秋本俊一 (学士院会員), 福長 脩 (東工大), 八木健彦 (東大), 遊佐 齐 (東大), 下村 理 (高エ研), 亀掛川卓美 (高エ研), 近藤建一 (東工大), 平井寿子 (東工大), 吉田正典 (物質研), 青木勝敏 (物質研), 城谷一民 (室蘭工大), 浦川 啓 (原研)
45	6.10. 7	サブテラパスカル超高压力発生と新高密度物質の合成: DAC/レーザー装置の開発と利用	吉田正典 (物質研), 若槻雅男 (筑波大), 青木勝敏 (物質研), 城谷一民 (室蘭工大), 下村 理 (高エ研), 福長 脩 (東工大), 近藤建一 (東工大), 小野寺昭史 (大阪大), 八木健彦 (東大), 都賀谷素宏 (大阪大), 平井寿子 (東工大)

1.4 執筆分担

第1章: 山岡信夫

第2章: 2.1 山岡信夫, 2.2-2.3 赤石 實

第3章: 3.1-3.3 赤石 實, 3.4 山岡信夫

第4章: 4.1 赤石 實, 4.2-4.4 谷口 尚

第5章: 5.1 赤石 實, 5.2 中野智志

第6章: 6.1 遊佐 齐, 6.2 下村 理, 矢尾板憲一

第7章: 7.1 竹村謙一, 7.2 三島 修

第8章: 関根利守

第9章: 山岡信夫

2. 大容量超高压合成装置の開発に関する研究

2.1 FBH型ベルト装置の開発と整備

2.1.1 開発方針

超高压力ステーションでは、昭和52年に発足以来、実用材料、特にダイヤモンドとcBNの超高压合成が可能なベルト型超高压合成装置の開発研究を行ってきた。この間、装置形状の最適化、ガスケットや圧力媒体等試料構成部品の最適化とその製造方法、装置中心部耐圧部材の選択、締付けリングの圧入・組立て技術、温度・圧力の発生と制御技術、等々の諸問題に取り組み、その解決を図ってきた。これらの成果は、研究報告書（第1報～第3報）で報告した。特に、第3報では、従来のFB型装置を改良して新たにFB30H型装置を開発し、8GPa領域の超高压合成装置として実用化できたことを報告した。第4期においても、FB30H型装置の開発方法を踏襲・発展させ、更に大容量化と超高压化を目指して装置開発を行った。

ベルト装置はピストン・シリンダー装置の変形で、図2.1に示すように多重リングで構成されたシリンダーの中央開口部に試料を充填し、これを上下のピストン（通常、アンビルと言っている）で加圧するものである。図2.2に装置中心部を示すが、圧力発生の難度は圧力媒体の厚み L_s とシリンダー口径 D_c の比 L_s/D_c にほぼ比例する。一方、試料の加熱は圧力媒体内に挿入されたヒーター（通常は黒鉛管）に電流を流すことにより行われるが、十分なヒーターサイズを確保することは、材料合成装置として不可欠である。そこで、装置開発の第一の要件として、内径10mm以上、長さ16mm以上の黒鉛ヒーターを内蔵でき、2000°C以上の高

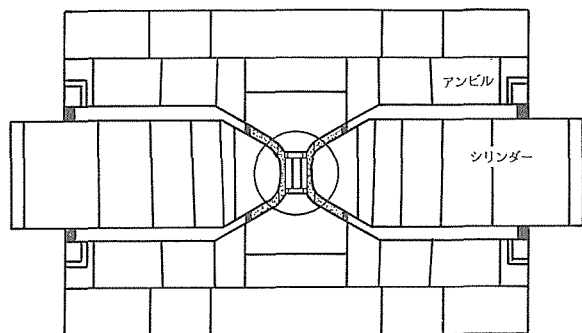


図2.1 ベルト型超高压合成装置
シリンダー中央開口部に装着された試料が上下のアンビルで加圧される。

温を試料に与えることができることとした。この条件が満たされれば、材料として評価できる大きさの試料、例えば、単結晶なら2～3mm程度、焼結体なら7mm径程度のダイヤモンドやcBNの試料を合成することができる。

ベルト型装置はダイヤモンドやcBNの工業的合成装置として開発されたもので、6GPaを常用圧力としている。前述したように、我々は8GPaを常用圧力とするFB30H装置を開発した。開発における第一の課題は装置中心部耐圧部材（アンビルとシリンダーのコア部）の破壊の防止である。現在、耐圧部材にはWC-Co系超硬合金を使用するのが一般的であるが、その材料強度は、引張り破断強度で約1～1.5GPa、圧縮強度で約5GPa程度である。一方、圧力発生に伴って耐圧部材に大きな応力が生じる。これが超硬合金の材料強度を越えると破壊する。また、応力が材料強度以下であっても、それに近ければ、わずかの繰り返し使用で破壊する。そこで、耐圧部材に生じる応力は材料強度の少なくとも8割以下に抑えなければならない。

耐圧部材に生じる応力は、形状とそれに作用する外力が与えられれば、有限要素法を使って計算できる。逆に、形状と外力を適当に変えることにより、耐圧部材の局部に発生する応力の集中を避け、その量大応力を材料強度以下に抑えながら、試料を所定の圧力まで上げることができる。この操作を最適化と言い、計算

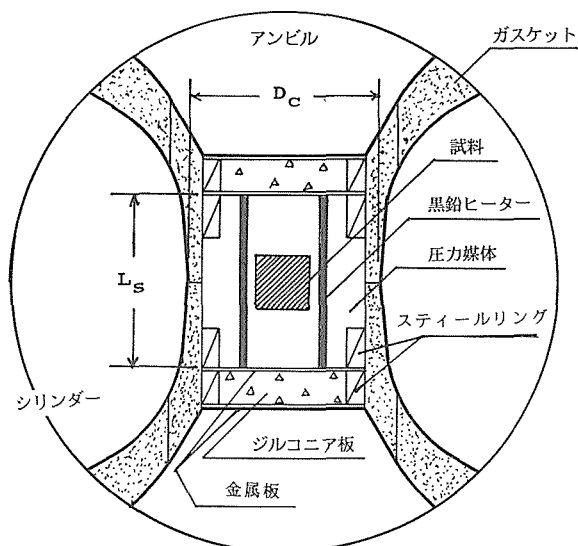


図2.2 ベルト型装置中心部（図2.1.1の円内）

と実験を繰り返すことによりその精度を高める。最適化は大きく2種類に分けられる。一つは、高圧容器に関するもので、耐圧部材や締付けリングの材質、形状、組立て等に関するものである。他の一つは試料構成に関するもので、試料部とガスケット部へのプレス荷重の配分割合や、アンビルおよびシリンダーのコア内壁面に作用する力の配分などに関するものである。装置開発は、まず前者の最適化で装置が製作され、その装置を用いて後者の最適化が行われ、再び前者の最適化が行われ装置が改良される、という繰り返しで行われる。

耐圧部材に生じる応力は、圧力媒体の厚み L_s が増大するほど大きくなる。部材内壁面に作用する外力が増大するからで、シリンダーで特に著しい。一方、 L_s を小さくすれば破壊は免れるが、内蔵ヒーターが小さくなり材料合成装置としての意味がなくなる。そこで、所定の圧力で最大の L_s を確保することが第2の要件となる。この観点から、実際の装置開発は次のように行っている。まず、使用圧力を6GPaに設定し、最大の L_s が確保できる上記最適条件を計算と実験から求める。この条件を有限要素法で再計算することにより、耐圧部材の実際的な最大許容応力即ち破壊条件を知る。次に、8GPa領域まで使用圧力を高める。装置のもつ破壊条件を満足させるためには、 L_s を減少せざるを得ない。どれだけ L_s を減少させなければならないか、そのときの試料構成は何が一番適当かが圧力増大に伴う主な課題となる。

このような手順で高圧装置の超高压化を行うが、圧力上昇は、6GPa → 8GPa → 10GPa と2GPa ずつ段階的に上げていく方式を採用している。圧力が増大するほど L_s/D_c は小さくなるが、第1の要件から L_s は16mm以下にすることはできない。そこで、発生圧力が高いほど、 D_c は大きくなる。このことは6GPa領域、8GPa領域の大容量装置を意味している。即ち、超高压化を行うためには、その前提として、6GPa領域、8GPa領域における大容量装置を開発しなければならない。結局、超高压化と大容量化は超高压合成装置の開発において同じ意味を持ち、両者の積、即ち P (発生圧力) $\cdot V$ (試料容積) 値を増大させることが装置開発の主な課題と言える。

2.1.2 各種 FBH 装置の開発整備状況

表2.1に現在超高压力ステーションが開発整備している4種のFBH装置を示す。FB30Hを除いて、いずれも第4期で設計導入したものである。

FBH装置の耐圧部形状は、図2.3の形状因子で決まる。これらは、上述したように開発の過程でより最適値に変更される。例えば、FB30Hのシリンダー口径 D_c は、第3報では30mmであったが、現在では32mmに変更されている。表2.2に95年3月末現在における各種FBH装置の形状因子を示す。

FB25H装置は従来型のFB25装置をFBH型に改良したもので、ダイヤモンド単結晶の育成研究等6GPa領域の合成実験に常用されている。装置は非常に安定し、耐圧部材の破壊もほとんど見られない。FB30H装置は、FBH型装置開発のプロトタイプになった装置で、 $L_s=20\text{mm}$ で6GPa領域の、 $L_s=16\text{mm}$ で8GPa領域の高圧合成実験に常用されている。耐圧部材の寿命は、アンビル、シリンダーとも100~500回の幅でほぼ安定している。FB40Hは、 $L_s=31\text{mm}$ で6GPa、 $L_s=23\text{mm}$ で8GPa領域の開発を終了し、高圧合成実験に供され始めた。現在、 $L_s=16\text{mm}$ で、10GPa領域の装置とすべく開発を行っているところである。FB60Hについては、6GPa領域において $L_s=40\text{mm}$ をもつ大容量装置として開発中である。採来的には、表2.1に示すように、 $L_s=16\text{mm}$ において12GPaの圧力発生を計画している。

尚、表2.1で斜線で引かれた部分は、 L_s が16mm以下で圧力発生が可能であるが、第一の要件を満足しないため装置開発は行っていない。

2.2 ベルト型高圧装置の温度計測技術の開発

2.2.1 はじめに

ベルト型高圧装置等の固体を圧力媒体に用いる高圧装置の温度を計測する方法としては幾つかの方法が提案されているが、信頼性や簡便性において、各種熱電対を用いて温度を計測する方法が現状では最も適当である。合成実験の度毎に高圧セルに熱電対を挿入することは不可能ではないが、挿入することによって、セル構成に長時間かかること、試料空間が制限されること、静水圧性の低減、微量水分の混入(熱電対の固定に使用しているセメントから)等不都合が起こる。ベルト型高圧装置では、他の多面体アンビル高圧装置に比較し、比較的大型の寸法精度の高い黒鉛ヒーターの作製・使用が可能のため、電力制御により、再現性の良い抵抗加熱が可能である。

上述の種々の理由により、適当な時間間隔、例えば3ヵ月から6ヵ月に一回予め試料部に熱電対を挿入して温度計測し、種々の圧力条件下での温度と電力の関係を求める。この関係から所定の温度条件に相当する電力を設定し、定常的な合成実験では電力制御により

表2.1 FBH型高压装置の開発整備状況

高压装置	FB25H	FB30H	FB40H	FB60H
シリンダー口径	25mm	32mm	44mm	60mm
使用 圧 力 範 域	6GPa Ls=17mm (Ls/Dc=0.68) 内蔵ヒーター 内径=10mm 外径=12mm (通常使用)	Ls=20mm (Ls/Dc=0.63) 内蔵ヒーター 内径=12mm 外径=14mm (通常使用)	Ls=31mm (Ls/Dc=0.70) 内蔵ヒーター 内径=19mm 外径=22mm (使用開始)	Ls=40mm (Ls/Dc=0.67) 内蔵ヒーター 内径=26mm 外径=29mm (開発中)
	8GPa	Ls=16mm (Ls/Dc=0.50) 内蔵ヒーター 内径=10mm 外径=12mm (通常使用)	Ls=23mm (Ls/Dc=0.52) 内蔵ヒーター 内径=15mm 外径=18mm (使用開始)	Ls=31mm (Ls/Dc=0.52) 内蔵ヒーター 内径=19mm 外径=22mm (開発予定)
	10GPa		Ls=16mm (Ls/Dc=0.36) 内蔵ヒーター 内径=10mm 外径=12mm (開発中)	Ls=22mm (Ls/Dc=0.37) 内蔵ヒーター 内径=15mm 外径=18mm (開発予定)
	12GPa			Ls=16mm (Ls/Dc=0.27) 内蔵ヒーター 内径=10mm 外径=12mm (開発予定)

表2.2 FBH型高压装置の形状因子 (1995. 3. 31現在)

高压装置	FB25H	FB30H	FB40H	FB60H
シリンダー部				
シリンダー口径 Dc (mm)	25	32	44	60
コア外径 D ¹ c (mm)	110	130	180	240
シム外径 D ¹¹ c (mm)	137	170	240	320
開き角 θc (°)	4	4	4	4
斜度 φ (°)	30	30	30	18
曲率半径 Rc (mm)	16	20	27.5	42
斜面のz軸切点 Tc (mm)	6.5	8	12	30
アンビル部				
アンビル先端径 Da (mm)	21	26	36	50
コア外径 D ¹ a (mm)	70	90	120	160
シム外径 D ¹¹ a (mm)	90	110	160	220
開き角 θa (°)	30	30	30	30
斜度 φa (°)	30	30	30	18
曲率半径 Ra (mm)	25	30	50	60
斜面のz軸切点 Ta (mm)	0	0	0	15
上下アンビル間距離 La (mm)	27.4	34	48	64

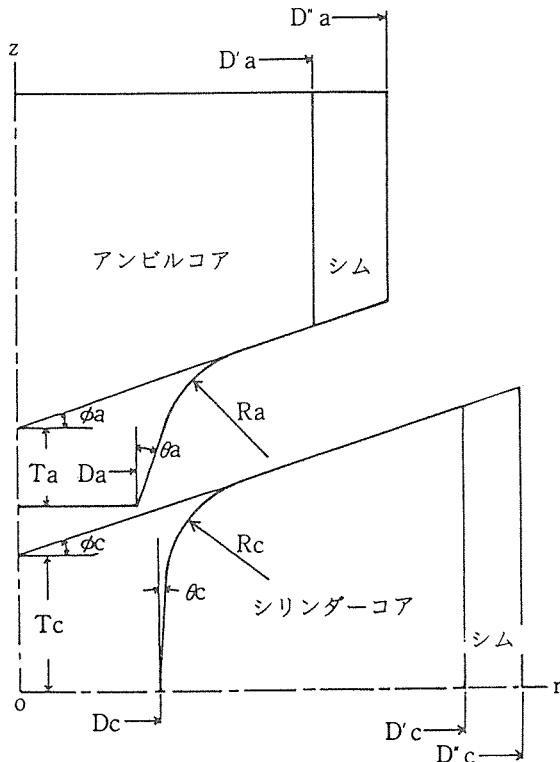


図2.3 ベルト装置の耐圧部形状因子

温度を制御する。以下にFBH型ベルト装置を用いた温度計測技術の開発について述べる。

2.2.2 実験方法

(1) 試料構成

・熱電対：実験条件を考慮して、アルメルークロメル、Pt6%Rh-Pt30%Rh, Pt20%Rh-Pt40%Rh, W5%Re-W26%Re 等の線径0.25mm~0.5mm の熱電対を選択使用する。1800°C以上の合成実験を行う場合は、熱電対の断線等のトラブルが少ないことなどから主に W5%Re-W26%Re 熱電対を使用する。

・熱電対の絶縁と保護：熱電対の絶縁には、市販の二穴の良質アルミナ保護管を使用する。熱電対の断線を少なくする目的で、アルミナ保護管の外側に薄いステンレスまたはタンタル管を必要に応じて配置する。これらの金属管の外側に肉厚0.2mm 程度の hBN スリーブを配置して、金属管と黒鉛ヒーターとを電氣的に絶縁する。

・熱電対と保護管の組み立て法：作製した熱電対をアルミナ保護管に通す。保護管を、水で練った Sauereisen cement を塗布後タンタル等の金属管に挿入する。保護管と金属管を固定するため、乾燥器で乾燥する。保護管、金属管および熱電対の配置例を図2.4に示す。

(2) 温度計測用高圧セルの作製

定常的な合成実験用セルと異なる点は、セル内部に熱電対挿入部を設けることである。その他の点では、可能な限り合成実験用試料構成に近い方が良い。一例として、非金属触媒を用いたダイヤモンド合成用の試料構成を図2.5に示す。

(3) 高圧セルへの熱電対の固定法

・NaCl-ZrO₂圧力媒体等への熱電対の固定：線径0.3mm および0.5mm の熱電対について例示する。アルミナ保護管に固定した熱電対をヒーターに挿入するため、hBN-20 wt%ZrO₂またはhBN-40 wt% ZrO₂混合粉末成形体 (図2.5の3) の中心部を狙って、金属管またはアルミナ管が挿入可能な穴をあける。金属管を使用する場合は、黒鉛ヒーターとの絶縁をとるため、hBN スリーブ用の大きな穴を同心円状にあける。タンタルの金属管を使用する0.3mmφ の熱電対の場合は、最初に2.2mm の穴をあけ、熱電対付き保護管の端面が NaCl

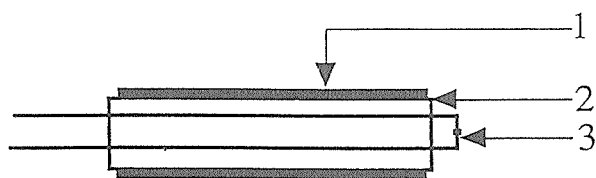


図2.4 熱電対、保護管および金属管の組み立て模式図

1：ステンレス管またはTa管, 2：アルミナ絶縁管, 3：熱電対

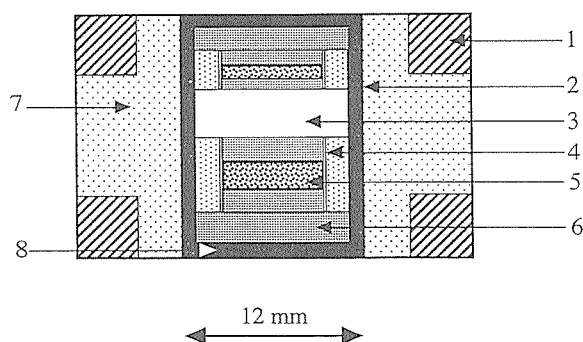


図2.5 温度測定用試料構成

1：スチールリング, 2：黒鉛ヒーター, 3：hBN-20wt%ZrO₂または-40wt%ZrO₂, 4：Ta箔, 5：黒鉛-炭酸塩混合粉末, 6：NaCl-20wt% ZrO₂, 7：NaCl-10wt%ZrO₂, 8：黒鉛板

-10 wt% ZrO₂成形体(図2.5の7)の外周面から0.5mm程度中に入る深さにする。さらに、これと同心円状にhBN スリーブ用の2.8mm の穴をあける。金属管を全く使用しない0.5mmφ の熱電対の場合は、アルミナ保護管の外径よりもわずかに大きな2.5mm の穴を成形体の外周面から0.5mm 程度中にはいる深さにあける。これらの穴に、図2.6に示すように、0.3mmφ および0.5mmφ の熱電対付きのアルミナ保護管等を挿入し、セメントで固定する。この際のセメントは水を少量添加したものを意味する。このセメントを100°C以上の乾燥器で乾燥することにより、熱電対は圧力媒体に完全に固定される。

(4) パイロフィライトガスケットへ熱電対の固定

内側パイロフィライトガスケットの外周面に、図2.7に示すように幅約3mm、深さ1.5mm 程度の熱電対固定用の底面平坦な溝を掘る。溝の作成には、金ノコ刃、片刃のカミソリ刃、各種形状のダイヤモンドヤスリ等を用いる。通常、2対の熱電対を挿入するため、4本の溝を作成する。

溝作成後、パイロフィライトガスケットの小径先端面が、図2.6に示す熱電対を固定した試料構成体の中心位置にくるように合わせ、セメントで両者を固定する。この場合もセメントは乾燥器で十分に乾燥する。乾燥後、熱電対の各素線が溝に良くフィットするように押し付ける。この作業は使い古しのアンピルにガスケットをのせて行うと簡単である。素線が溝にフィットしていることを確認後、各線を図2.7に示すように、粘着テープでアンピルに固定する。図2.7からも明らかなように、素線の切断を避けるために素線を蛇行させることが必要である。以下に熱電対を蛇行させる際に注意する事項を列記する。

・アルメルークロメル：格段の注意は必要ない。初

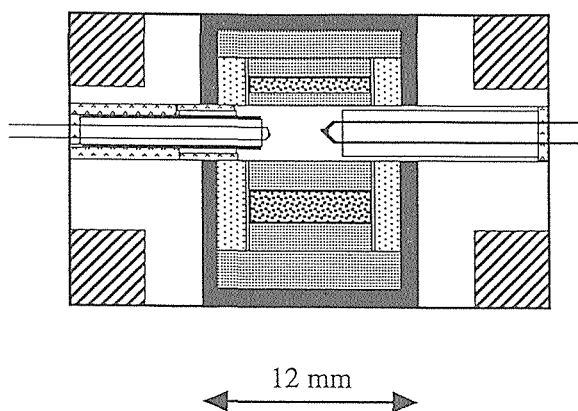


図2.6 熱電対の圧力媒体、ヒーター等への固定

心者でも0.5mmφの熱電対を使用すれば、断線することなく、高压下での温度測定が可能である。測定温度範囲が1250°Cと低温に限定されるが、熱起電力に及ぼす圧力効果が小さいという利点もある。

・プラチナム-ロジウム系：他の熱電対に比較し強度が低く柔らかい。線にキズをつけないように、細心の注意を払うことが必要である。また、可能な限り蛇行を細かくすることが、失敗を少なくするポイントである。

・タングステン-レニウム系：線材は硬いがたいへん脆く、極端な曲げにはたいへん弱い。この点を考慮し、曲率が小さくなるような曲げを線材に与えないようにすることが、熱電対の断線を少なくするポイントである。慣れてくると、ほとんど断線することなく、高压下で2000°C以上の温度測定が可能となる。

上記のように、使用する熱電対により注意するポイントが著しく異なる。特に、プラチナム-ロジウム系は引張りに弱いが曲げには比較的強い。タングステン-レニウム系はこれとは全く逆の性質を有する。両熱電対で同時に温度測定を可能とするためには、習熟を要する。

図2.7に示すように、熱電対をテープでアンビルに固定後、蛇行させた熱電対素線が隠れる程度にセメントを塗る。塗布後、セメントをライト等を用いるか、自然乾燥でゆっくり乾燥する。この際急速乾燥すると、セメント内部にポアが形成されて、十分なるセメント強度が得られない。セメントが触って硬くなったところで、さらに乾燥器で少なくとも30分以上乾燥させる。

この乾燥工程の後、1.5~2mm厚のパイロフィライト板を熱電対用溝に埋め込み、セメントで固定する。セメントの乾燥は上記の方法と同様である。乾燥後、ダイヤモンドヤスリ等でパイロフィライトガスケットとほぼ同様な曲面になるように削って仕上げる。仕上

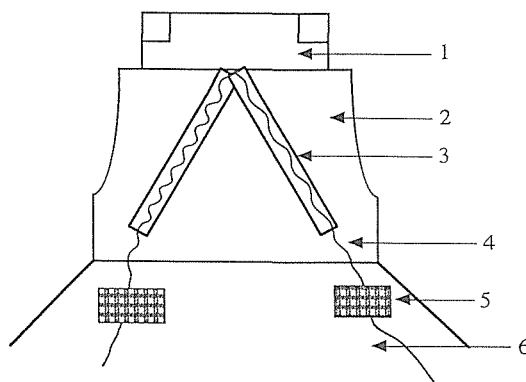


図2.7 熱電対のパイロフィライトガスケットへの固定法の模式図

1：NaCl-ZrO₂系圧力媒体、2：パイロフィライトガスケット、3：熱電対用の溝、4：熱電対、5：ガムテープなどの粘着テープ、6：使用済みアンビル（この上で作業をすると便利）

げた後の状態は、あたかも建物表面に張ったタイルと同様に、セメントがモルタルに、タイルがパイロフィライト板に対応するように見える。

従来は溝を全てセメントで埋めていたが、この種の試料構成を用いた温度測定実験において、しばしば減圧過程でブローアウトを経験してきた。これは、溝の部分が周囲に比較して変形しにくいいため、この部分で応力分布の軸対称性がくずれるからと考えられる。ブローアウトを低減するためには、溝の部分を可能な限り、周辺と同じ材料で構成する必要がある。そこで、前記のように、シリンダー面と接触するセメント部分の面積を低減するため、前記のような試料構成に変更した。変更後の温度測定実験において、ブローアウトは全く起こらなくなった。この方法が従来法に比較し、耐ブローアウト性に優れていることは明らかである。

2.2.3 温度測定

(1) 高压装置への試料の装着法

粉末成形ガスケットとゴムガスケットの半分部品をシリンダー上部斜面にセットし、図2.7に示す試料構成体をその内周に差し込む。Mo板、SUS板、カレントリング、ZrO₂板等の必要部品を中心部に挿入するとともに、図2.8に示すように熱電対をガスケット上面にはわせて外へ取り出す。取り出した熱電対の各素線にリード線をつなぎ高压容器外部に取り出す。この時、下記の注意事項に留意すると安定した温度測定が可能となる。

・熱電対素線やリード線は加圧されても、シリンダーやアンビルと電氣的絶縁性を保つように注意すること。

・図2.8に示すガスケット中の素線の蛇行例は、T.C.1

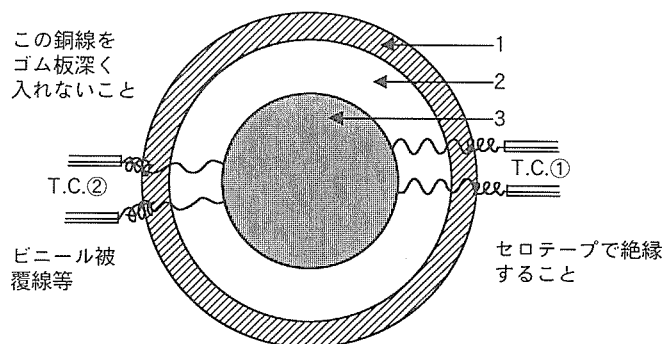


図2.8 熱電対取り出し法の模式図

1：ゴム板ガスケット，2：粉末成形ガスケット，3：パイロフィライトガスケット(切りだし品)。T.C.①はPt6%Rh-Pt30%Rhの場合，T.C.②はW5%Re-W26%Reの場合。

がプラチナムーロジウム系熱電対に相当し，T.C.2がタングステンーレニウム系のそれに相当する。このように蛇行することにより，この部分での素線の断線は防ぐことが可能である。

・熱電対素線とリード線とのつなぎは，可能な限りゴムガスケットの外側でつなぐこと。また，リード線を成形ガスケット内部まで導入したり，リード線として極めて高い強度を有する物を使用しないことも重要な留意点である。リード線におけるトラブルは，温度の安定計測ができないばかりでなく，時にはブローアウトの一次原因にもなり，シリンダーやアンビルの破損をもたらすこともある。

上記注意事項に留意し，熱電対素線とリード線との結合等が終了したら，粉末成形ガスケットおよびゴムガスケットの上部アンビル側半分を，熱電対を覆うように配置する。

(2) 加圧と圧力下での温度測定

電力対温度の関係を求めたい圧力まで，予め求めておいた圧力対プレス荷重の関係に基づき，所定のプレス荷重まで加圧する。加圧中熱電対の電気抵抗を測定して，熱電対が切断されていないことを確認すること。もし，熱電対が切れた場合は，切断箇所およびその理由を明らかにするため，加圧を中止し，減圧後試料を取り出す。入念に加圧試料を調べ，断線箇所を特定して，その理由を明確にすることが，次の温度測定を成功させるための最善の方策である。

熱電対が切れることなく所定の圧力まで加圧できたならば，電力制御プログラムを設定し，一定電力での電流，電圧，熱起電力，ストロークを読み取る。このデータ収集を種々の電力下で行う。これらのデータを用い，電力対温度の関係をグラフ化する。また，加熱中，モニターしている電流値が下がり始めたり，高圧

容器から異常音が発生した場合は速やかに実験を中止する。

2.2.4 電力対温度関係の利用

定常的な実験では，熱電対を挿入していないため，目的とする温度は予め求めた電力対温度の関係から相当する電力を推定し，この電力を制御して温度制御を行っている。同一の実験で得られた電力対温度測定結果の一例を表2.3に示す。この例から明らかのように，熱電対によって同一電力でも温度指示は異なることがある。どちらの熱電対の測定結果を採用するか迷うこともしばしば起こりうる。

定常的な実験を開始するにあたり，実際の合成実験時の電流，電圧値を，電力対温度関係を求めた時のそれらと比較・検討することは必要不可欠である。両者に大きな違いがなければ，これらの関係を用いて，定常的な高圧高温実験が可能となる。過去の実験例に依れば，両者の一致は極めて良いと言える。

さらに望ましくは，電力対温度の関係からの温度の推定以外に，ある種の基準物質の相転移等の物質標準を各自持つことが重要である。この相転移の最低温度が1800°Cであるならば，電力対温度の関係から推定したこの最低温度が1820°Cである場合，この温度を20°C補正すべきである。

電力対温度の関係を求めたとしても，この関係を絶

表2.3 6.5GPaにおける加熱電力と試料温度の関係。同一セルで同時に測定したにも拘わらず，高温側で2種類の熱電対の測定温度が系統的に異なる。

Thermocouple Electricpower	W5%Re/W26%Re	Pt20%Rh/Pt40%Rh
0.5 kw	265°C	270°C
0.75	430	430
1.0	610	620
1.2	775	775
1.4	950	940
1.6	1125	1130
1.8	1310	1320
2.0	1470	1490
2.05	1510	1540
2.1	1550	1580
2.2	1630	1680
2.25	1670	1720
2.3	1720	1770
2.4	1810	1860

対視することは危険である。一定電力でも、加熱中に電流値の下降・電圧値の上昇が見られることがある。その理由は、試料の大きな変形に伴って、黒鉛ヒーターの形状が変化し、ヒーターの抵抗が急激に増大するためである。このように、試料の変形⇒抵抗の増大⇒電流値の下降が起きると、ヒーターは不安定になり、求めた電力対温度関係が成立しなくなる。

2.2.5 おわりに

ベルト型高压装置における熱電対を使用した温度計測技術の確立に過去20年以上にわたり携わってきたが、いまだ実験の成功率は100%とは言い難いのが現状である。その難易度は、圧力が高くなるほど、試料の変形量が大きい装置程難しい。ここに記載した方法は、高压実験にそれほど長い経験のない研究者でも、確率5割程度の成功率は容易に到達可能な計測技術である。温度計測技術の確立は、我々超高压を主たる研究分野としている研究者の研究効率を高めたばかりでなく、新たに超高压を利用した研究分野に参入しようとする研究者にその参入を容易にしたとの観点から、その意義は大きいと考えている。現在、高压高温条件下における合成実験は8GPa領域に限定されているため、機械加工の容易な黒鉛がヒーター材料として使用できる。しかし、今後圧力領域を拡大し、10GPa領域の実験が可能となり、温度を3000°C領域まで拡大しようとする、黒鉛がダイヤモンドに直接変換してしまうため、黒鉛をヒーター材料として使用することは難しい。今後の技術課題としては、10GPa領域で3000°Cの高温発生可能なヒーター材料の探索、使用法の確立に伴う種々問題等が残された大きなものである。

2.3 高温発生：8GPa領域における2000°C以上の高温安定発生法の確立

超高压力を発生させることができれば、ダイヤモンドの合成や焼結研究は可能となるか。答えはたいへん難しいと言わざるを得ない。超高压力はダイヤモンドを安定化することは可能であるが、室温では決してダイヤモンドの焼結反応が起こることはない。そこで、超高压力発生に加えて、高温の安定発生が材料研究にとって極めて重要な課題となるのである。この圧力領域ではダイヤモンドは2500°Cまで熱力学に安定であるため、2500°Cまでの高温を安定に発生させることは、広範囲に新しいダイヤモンド触媒などの物質探索を行う上で必要・不可欠である。

2.1で述べたようにFB30H型高压装置を用い8GPa

領域の圧力を安定に発生できるようになり、また、2.2で述べたように超高压力下で温度測定技術を確立することができた。そこで、ダイヤモンド焼結体の合成を目的に図2.9に示す試料構成で、7.7GPa, 2000°Cの高压高温実験を行った。この条件でも高硬度、均質な低金属含有ダイヤモンド焼結体は合成可能であったが、さらに高温条件でダイヤモンドの焼結挙動を調べるため、2100°Cの実験を行った。しかし、この条件では、ヒーター電流値の急激な低下が起こり、実験を中止せざるを得なかった。回収試料を観察したところ、試料が下に沈みこむと同時に上下の試料が一体となっていた。この試料の沈みこみ・一体化が黒鉛ヒーターの異常変形⇒抵抗値の増大⇒電流値の低下をもたらしたと考えられる。

2100°C以上の高温を安定発生させ、高压高温実験を可能とするため、図2.9に示すZr箔(3)の末端に0.6mm厚、10mmφのhBN板を配置し、試料の沈み込みを防ぐことを試みた。その結果、急激な電流低下は防ぐことはできたが、回収試料を観察したところ、試料の沈み込みがわずかであるが認められた。また、Zr箔末端に配置したhBN板は完全にcBNに変換していた。この変換反応の確認が4.1に述べる透光性cBN焼結体合成研究の開始のきっかけとなった。hBN板を配置する試料構成を用い、さらに高温の2200°Cの実験を試みたところ、急激な電流低下が起こった。回収試料を観察したところ、試料の沈みこみと一体化が観察された。図2.9に示すZr箔をMo箔に代えた実験を同一温度で試みたが、電流値の急激な低下を防ぐことはできなかった。

試料の沈みこみを防ぐために、箔に底を付ける実験を試みた。Moよりも高融点のTa箔を用い、2200°Cの

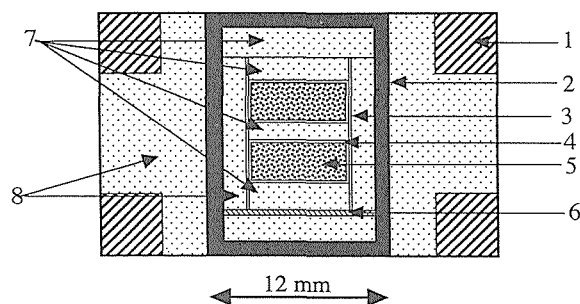


図2.9 2000°C迄の高温発生可能な試料構成

- 1：スチールリング， 2：黒鉛ヒーター，
3：Zr箔， 4：Zr箔カプセル，
5：試料， 6：hBN板，
7， 8：NaCl-10wt% ZrO₂

実験を試みた。この場合も電流値の急激な低下を防ぐことはできなかった。図2.9の7の部分、従来はNaCl成形体を用いていた。その当時はさらに低温の条件でしばしば電流値の急激な低下を経験していた。その理由は、NaCl 融体の粘性が低いことによると考えられる。超高压力ステーション報告書第3報に記載のように、NaCl 圧力媒体に10wt%の ZrO₂粉末を添加した圧力媒体を用いて、電流値の低下を防ぐとともに、投入電力に対し温度発生効率を良くすることができた。これらの結果を踏まえて、融体の粘性を高くすることにより、電流値の低下を防ぐことが可能となると考えた。そこで、一部の成形体を図2.10に示すように、NaCl-10 wt%

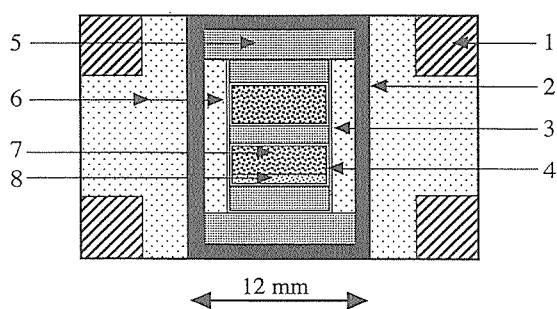


図2.10 2500°C迄高温発生可能な試料構成

- 1：スチールリング， 2：黒鉛ヒーター，
- 3：Ta 箔， 4：Ta 箔カプセル，
- 5：NaCl-20wt% ZrO₂，
- 6：NaCl-10wt% ZrO₂，
- 7：ダイヤモンド粉末， 8：炭酸塩

ZrO₂成形体から NaCl-20 wt%ZrO₂成形体に変えた。その結果、表2.4に示すように、2500°Cまで、ほとんど電流値の低下なしに、安定な実験が可能となった。図2.10に示す試料構成が現在用いている高温実験用試料構成の一例である。

図2.10に示す試料構成で、圧力媒体部を全て NaCl-20 wt%ZrO₂にすることが望ましいかといえば、必ずしもそうではない。例えば、黒鉛ヒーター内側のスリーブや外側の成形体は ZrO₂添加量を20wt%にすると、成形性が極端に悪くなること、成形体の密度も低くなること、静水圧性が低下することなどの問題点がある。試料の上下方向については、2000°C以上の高温実験を行う場合は、ZrO₂の添加量を20wt%する必要がある。目的とする温度条件によって、安定な高温発生が可能な限り、ZrO₂添加量は少ない方が、上記種々の問題点を軽減できるので望ましい。

上記のように、ZrO₂添加量を増やして圧力媒体の粘性を高くし、底付きの高融点金属箔を用い、試料の沈みこみを抑制して、7.7GPa、2500°Cの高圧高温の実験が可能となった。このように広範囲の圧力、温度条件を安定に発生させることが可能となったので、これらの条件下での新しいダイヤモンド合成触媒の探索等の材料合成を試みる事が可能となった。その結果、新しいダイヤモンド合成触媒の発見、耐熱性ダイヤモンド焼結体の合成等興味のある実験結果が得られたので、それらの結果を次章以下に記載する。

表2.4 7.7GPaにおける高温発生に及ぼす試料構成の影響

実験番号	ZrO ₂ 含有量(wt%)		処理温度(°C)	金属箔	hBN	試料沈み込みの程度
	7	8				
H-12	10	10	2100	Zr	nil	▼
H-15	10	10	2100	Zr	0.6mm	▽
H-16	10	10	2200	Zr	0.6mm	▼
H-17	10	10	2200	Mo	0.6mm	▼
H-18	10	10	2200	Ta(bottom)	nil	▼
H-19	20	10	2200	Ta(bottom)	nil	○
H-20	20	10	2300	Ta(bottom)	nil	○
H-22	20	10	2400	Ta(bottom)	nil	○
H-26	20	10	2550	Ta(bottom)	nil	▽

▲：試料の合体，沈み込み，▽：わずかな沈み込み，○：沈み込み認められない。
bottom：底付き

3. ダイヤモンドの超高压合成に関する研究

3.1 無機塩を触媒とするダイヤモンド合成

3.1.1 緒言

米国, G.E.社の研究者によって, 再現性のあるダイヤモンド合成法が30年以上前に世界に先駆けて確立された¹⁾。その方法は, Fe, Co, Ni等のVIII族金属元素とCr, Mn, Taおよびこれらの合金を合成触媒(catalytic solvent)に使用し, ダイヤモンドの熱力学的安定な高压高温条件下で黒鉛からダイヤモンドを合成するものである。この方法の合成条件は, 5GPa, 1400~1500°C程度である。これらのダイヤモンド合成触媒の他に, Nb-Cu合金のような数多くの2元合金も触媒作用を有することが, 1966年に東芝中央研究所の若槻氏によって発見された²⁾。

1990年まで上記金属・合金以外の非金属触媒を用いたダイヤモンド合成に関する科学論文は報告されていなかった。一方, 天然ダイヤモンドは地球深部の上部マントルで長い年月をかけて生成したと考える説が有力である³⁾。天然ダイヤモンドの成因解明を目的にダイヤモンド中の包有物を調べると, 珪酸塩鉱物, 硫化物, リン酸塩等は認められるが, 金属単体はほとんど検出されていない³⁾。しかし, 包有物中に揮発性成分CO₂やH₂Oは検出されている⁴⁾。

これらの研究結果から, 天然ダイヤモンドは溶融した無機化合物の中で成長した可能性が高く, 少なくともFe, Ni, Co等の金属系ダイヤモンド合成触媒の中で成長したのではないと考えられる。もし非金属無機化合物を用いて, 黒鉛等からダイヤモンドが合成できれば, 天然ダイヤモンドの成因解明の大きな手掛かりとなると考えられる。

このような観点および新しいダイヤモンド材料の探索等の視点から, 非金属触媒探索研究は数多く試みられてきたが⁵⁾, 科学論文には非金属触媒を用いてダイヤモンドが合成できたとの報告は1990年までなかった。世界で初めてダイヤモンド合成に成功し, その後も数多くの研究業績を挙げた, G.E.社のR. H. Wentorf, Jr.⁶⁾やF. P. Bundy⁷⁾が種々の無機化合物の触媒作用を調べた結果, これらの無機物質がダイヤモンド合成触媒として機能しないと報告した。彼等がこの分野で非常に優れた研究成果を挙げてきていたから, これらの否定的結果がその後のこの分野の研究に多大の影響を

及ぼしたことは否定できない。しかしながら, 注目すべきことは, 彼等の実験条件が~6GPa領域と~9GPa以上の压力領域に限定され, 温度も2000°C以下と比較的低い領域に限定されていた。彼等の実験条件に空白領域が存在することは容易に気が付くことである。その空白压力温度領域が, 前章に記載した我々が開発したFB30H装置で発生可能な~8GPaに相当し, 高温発生もこの領域に相当する2000°C以上である。

以上のような状況下の1989年末から, 黒鉛からのダイヤモンド合成に有効な非金属触媒の探索研究を上記空白領域で着手したのである。当時の状況を簡単に記載すると, 筆者自身長い間取り組んでいたCo等の金属系触媒を焼結助剤とするダイヤモンドの焼結研究にも明るい展望が見られず, この閉塞状況から脱却するには新しい焼結助剤を探索する必要があると感じていた。また, 所内外の研究者の状況については, 非金属触媒探索研究を始めようと思うと何人かの研究者に話したが, ほとんど全ての人がとうてい信じているとは思えない反応を示した。

実験を開始するにあたり, 多くの無機化合物の中からまずCaCO₃, Ca(OH)₂等の無機塩を取り上げることとした。これらの無機塩は比較的低温低压で炭素の黒鉛触媒として機能することが明らかにされていたこと^{8), 9)}, Fe, Co, Ni等の既存のダイヤモンド合成触媒がダイヤモンド不安定領域で炭素の黒鉛化触媒として機能すること等の理由から, これらの無機塩と黒鉛の混合粉末および黒鉛粉末のみを7.7GPa, 2150°Cの条件で処理し, 黒鉛からダイヤモンドへの変換反応に及ぼすこれらの無機塩の触媒作用を調べることにした。

3.1.2 実験方法

第2章記載のFB30Hベルト型高压装置を用い¹⁰⁾, Bi, Tl, Baの室温の相転移をそれらの電気低抗変化で検出し, 油圧(プレス荷重)対压力の関係を求めた。温度測定は第2章記載の方法を採用し, Pt6%Rh-Pt30%RhおよびW5%Re-W26%Re熱電対を用い, 温度対投入電力の関係をもとめた。熱起電力に及ぼす压力効果の補正はしていない。定常的な実験は, 油圧対压力および投入電力対温度の関係から所定の压力および温度に相当する油圧と電力を各々求め, 油圧および

電力を制御して行った。

非金属触媒として、最初に確認された無機塩が炭酸カルシウムである¹¹⁾。そこで炭酸カルシウム—黒鉛系からのダイヤモンド合成について記載する。出発物質として、CaCO₃粉末（和光純薬，純度99%，レアメタリック，純度99.999%）および分光分析用高純度黒鉛粉末（東海カーボン）を用いた。これらの粉末をCaCO₃が20容量%となるように秤量し、アセトンを少量加え、メノウの乳鉢で十分混合した。混合粉末を120°C以上の温度で十分乾燥した。乾燥後、Mo箔製のカプセルに混合粉末を充填し、200MPaの圧力で成形した。また、高純度黒鉛粉末のみを同様に成形した。両成形試料を図3.1(A)に示すように、さらに円筒状のMo箔に充填して高温高压処理用試料を作製し、7.7GPa、2150°Cの条件で20分間処理した。処理試料表面のMo箔を除去後、試料を光学顕微鏡，走査型電子顕微鏡（SEM），粉末X線回折計等を用いて調べた。尚，図3.1(B)は後述するように，高純度黒鉛棒を機械加工して試料容器を作り，このなかは無機塩粉末を充填させて試料とした場合の試料構成である。

3.1.3 実験結果と討論

図3.2にX線回折図形を示す。図3.2(A)は黒鉛—20容量%CaCO₃混合粉末のX線回折図形である。この混合

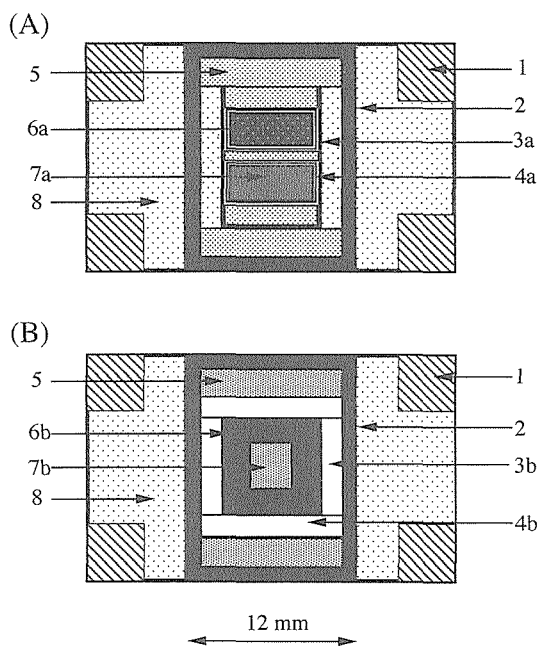


図3.1 ダイヤモンドの高圧合成用試料構成図

- (A) 1：ステールリング，2：黒鉛ヒーター，3a，4a：Mo箔，5：NaCl-20wt%ZrO₂，6a：黒鉛粉末，7a：黒鉛—無機塩混合粉末，8：NaCl-10Wt%ZrO₂
 (B) 1，2，5，8は(A)と同じ，3b，4b：hBN，6b：黒鉛カプセル，7b：無機塩粉末

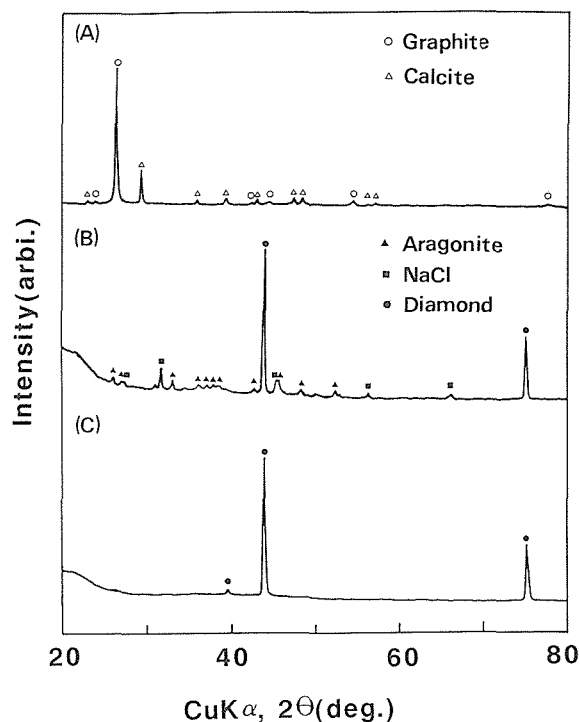


図3.2 黒鉛—CaCO₃系のx線回折図形
 (A)出発物質，黒鉛—20vol%CaCO₃，(B)7.7GPa，2150°C，20分処理後の試料，(C)(B)の試料を酸処理

粉末の高温高压処理後のX線回折図形を図3.2(B)に示す。高温高压処理試料のX線回折図形は，処理前のそれとは明らかに異なり，ダイヤモンド，アラゴナイト（カルサイト，CaCO₃の高圧相）およびNaClの回折線からなり，黒鉛の回折線は全く認められなかった。図3.2(C)は，図3.2(B)に示す試料の熱王水処理後のX線回折図形である。熱王水処理により，試料からアラゴナイトとNaClの回折線が消失し，ダイヤモンドの回折線のみ認められた。高温高压処理試料に圧力媒体に使用したNaClの混入が認められるが，NaClに常時接触している黒鉛ヒーターがダイヤモンドに変換していないことから，NaClに触媒作用のないことは明らかである。CaCO₃の触媒作用を明確にするため，高純度黒鉛粉末のみをMo箔に充填し，図3.1(A)に示す黒鉛—CaCO₃混合粉末と同時に高温高压処理した。黒鉛粉末のみの試料には，全くダイヤモンドの生成は認められなかった。

この実験結果からも，Mo箔に触媒作用のないことは明らかであるが，Mo箔のダイヤモンド生成に及ぼす影響をさらに明確にするため，Mo箔を全く使用しない試料構成（図3.1(B)）を用いて実験した。この試料構成を使用しても，CaCO₃粉末に接触した黒鉛がダイヤモンドに変換していた。

上記の実験結果から，高純度黒鉛粉末は高温高压下

でCaCO₃粉末と共存することにより、ダイヤモンドに完全に変換することが明らかとなった。Wentorfの報告によれば、6GPa、1600°Cの条件では、CaCO₃と黒鉛は全く反応しない。しかしながら、我々の実験結果から明らかのように、高温高压下の7.7GPa、2150°Cの条件では、熔融CaCO₃は黒鉛と反応し、ダイヤモンド合成触媒として機能する。黒鉛-CaCO₃系のダイヤモンド生成メカニズムは明らかではないが、熔融状態のCaCO₃に黒鉛が溶解し、過飽和の炭素がダイヤモンドとして再析出したものと考えられる。

カルシウムの炭酸塩に引き続き、水酸化物および硫酸塩についても、炭酸塩と同様な実験を行った。その結果、これらの無機塩もダイヤモンド合成触媒として機能することが明らかとなった。さらに、アルカリ、アルカリ土類金属の炭酸塩、水酸化物、硫酸塩が、ダイヤモンド合成触媒として機能するかどうか調べた。その結果、数多くの無機塩-黒鉛系から再現性良くダイヤモンドを合成することができた。無機塩の中でダイヤモンド合成触媒として機能するものを下に列記する。

炭酸塩¹¹⁾ : LiCO₃, NaCO₃, K₂CO₃, MgCO₃, CaCO₃, SrCO₃

硫酸塩¹²⁾ : Na₂SO₄, MgSO₄, CaSO₄ · 1/2H₂O

水酸化物¹²⁾ : Mg(OH)₂, Ca(OH)₂

従来のダイヤモンド合成触媒は金属または合金系に

限定されていたが、7.7GPa、2150°Cの条件の条件で、非金属触媒探索研究を行った結果、上記のように、非常に数多くの無機塩が黒鉛からのダイヤモンド合成触媒として機能することが明らかとなった。これらの金属系および非金属無機塩ダイヤモンド合成触媒を周期律表上に示したものが図3.3である。この図からも明らかのように、新しいダイヤモンド合成触媒“無機塩”が従来のダイヤモンド合成触媒と全く異なる範ちゅうに属することは容易に理解できる。

これらの無機塩触媒を用いたダイヤモンドの生成域を明らかにする目的で、図3.1(B)と類似の試料構成を用い、Na₂SO₄-黒鉛系のダイヤモンド生成域を決定した¹³⁾。図3.4に示すダイヤモンドの生成域からも明らかのように、7.7GPaの条件では、1700°Cがダイヤモンドの生成下限であるが、7GPaの条件では、生成下限温度は2000°Cと非常に高い。これらの結果から、無機塩を用いたダイヤモンド合成においては、高压条件ほどより低温まで自然核発生によるダイヤモンド合成が可能であるが、わずかに圧力が低くなると、生成下限温度が非常に高くなる。その理由は明らかではないが、黒鉛の熔融無機塩への溶解度が圧力が高い程高く、溶解した炭素がダイヤモンドの飽和溶解度に到達し、過飽和の炭素が熔融無機塩からダイヤモンドとして析出すると考えられる。

無機塩触媒を用いて合成したダイヤモンドは、無色

Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII		Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	0	
H																He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	非金属触媒										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	57-71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	89-103	104	105	106												
						金属触媒											
						合金触媒											

図3.3 周期律表に示した金属系および非金属無機塩系ダイヤモンド合成触媒

透明または半透明である。合成結晶がたいへん小さいため、結晶の形や大きさの観察にはSEMを使用した。図3.5(A)は図3.1(A)の試料構成を用い、CaCO₃触媒で合成したダイヤモンド結晶の写真である。この図から明らかかなように、丸みを帯びた数μm~20μmのダイヤモンド微結晶の集合体である。しかし、同じCaCO₃触媒を用いても、図3.1(B)の試料構成を用いた場合、得られるダイヤモンドは、図3.5(B)に示すように、粒径100μm程度の{111}面を主体とした八面体の結晶である。そ

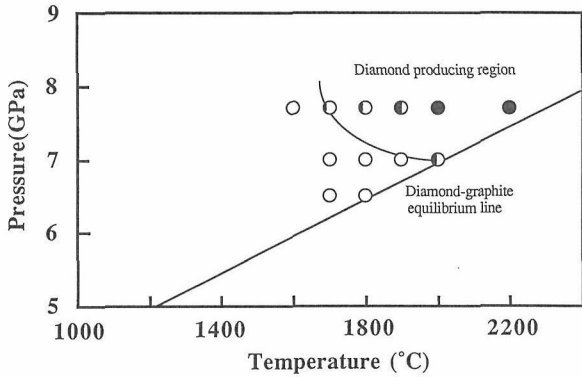


図3.4 黒鉛-Na₂SO₄系におけるダイヤモンド生成領域

の理由は定かではないが、核発生密度、炭素の拡散速度、圧力媒体からのNaClの混入の程度等に深く関係していると考えられる¹⁴⁾。

図3.1(A)の試料構成を用い、硫酸塩、水酸化物触媒を用い合成したダイヤモンド結晶の一例として、MgSO₄およびMg(OH)₂を用いて合成したダイヤモンド結晶のSEM写真を図3.6(A)および(B)にそれぞれ示す。これらの写真から明らかかなように、これらのダイヤモンド結晶は、{111}面の良く発達した結晶であり、{100}面の出現頻度は非常に少ない。{100}面からなるダイヤモンド結晶の育成も可能である。その一例として、図3.1(B)と類似の試料構成を用い、1700°C、7.7GPa、2hrの条件でNa₂SO₄-黒鉛系から合成したダイヤモンド結晶のSEM写真を図3.7に示す。

無機塩触媒を用い合成したダイヤモンド結晶は、従来の金属触媒法で合成されたダイヤモンド結晶と幾つかの点で異なる。前者は一般に無色透明で、結晶の大きさも数μmから100μmとたいへん小さい。一方、後者は黄色を帯びた100μm以上の結晶となる。しかし、無機塩触媒を用いても、100μm以上の結晶も容易に合

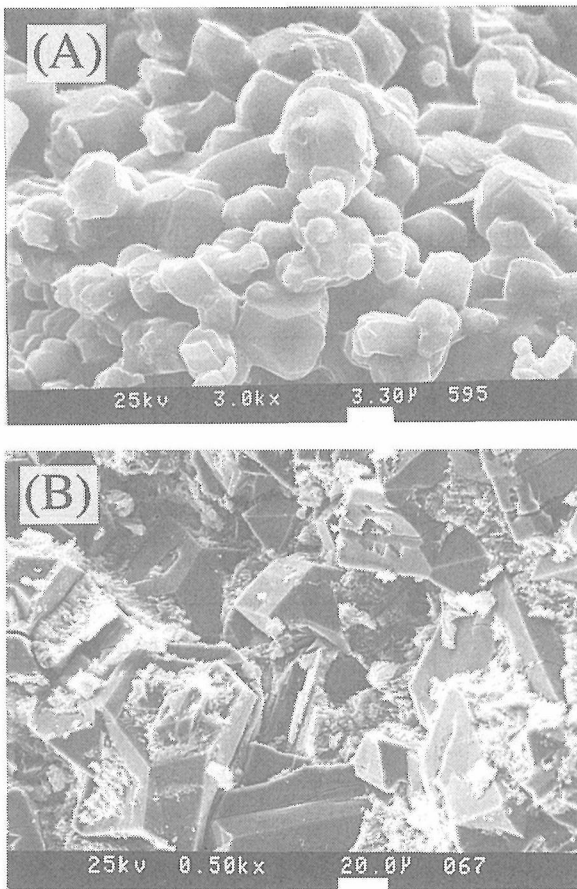


図3.5 炭酸カルシウム触媒で合成したダイヤモンドのSEM像 (A)図1(A)の試料構成から生成した酸処理後の試料、(B)図1(B)の試料構成から生成した酸処理前の試料。

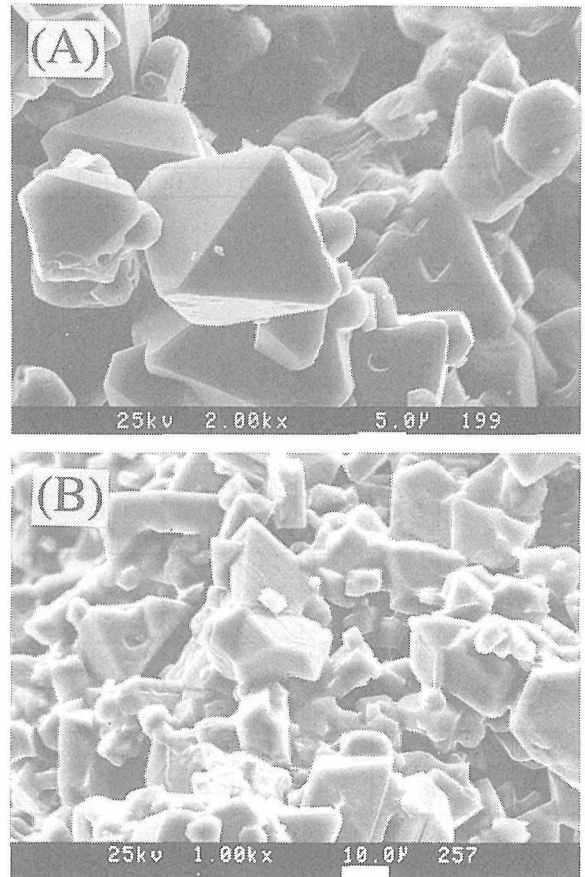


図3.6 黒鉛-無機塩系からの合成ダイヤモンドのSEM像 (A)MgSO₄, (B)Mg(OH)₂

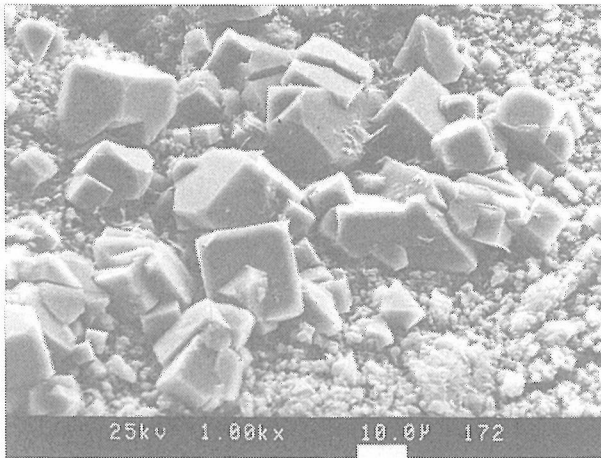


図3.7 黒鉛— Na_2SO_4 系から合成したダイヤモンドのSEM像。
条件：1700°C, 7.7GPa, 2hr

成できることが明らかとなった。

3.1.4 結 論

7.7GPa, 2150°Cの条件で、アルカリおよびアルカリ土類金属の炭酸塩、硫酸塩、水酸化物と黒鉛粉末の混合粉末を処理した結果、黒鉛は完全にダイヤモンドに変換することが明らかとなった。同一条件で黒鉛粉末のみを処理したが、全くダイヤモンドは認められなかった。これらの結果から、上記無機塩が、新しいダイヤモンド合成触媒として機能することが明らかとなった。

無機塩—黒鉛系からのダイヤモンド合成のメカニズムの解明、これらの無機塩触媒と天然ダイヤモンドの成因との関係、無機塩触媒を用いて育成したダイヤモンド結晶の物性、無機塩の高温高压下の構造解明、新しいダイヤモンド合成触媒の探索、珪酸塩—揮発成分系からのダイヤモンド合成等の研究が、残された大きな課題である。

参 考 文 献

- 1) H. P. Bovenker, F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong and R. H. Wentorf, Jr. Nature, 184 (1959) 1094.
- 2) M. Wakatsuki, Jpn. J. Appl. Phys., 5 (1966) 377.
- 3) H. O. Meyer, Am. Miner., 70 (1985) 344.
- 4) O. Navon, I. D. Hutcheon, G. R. Rossman and G. J. Wasserburg, Nature, 335 (1988) 784.
- 5) 例えば, E. Wolf et al., German Patent (East), DD259147 (1988). U. Gerlach et al., ibid., DD257375 (1988). A. A. Shulzhenko and A. F. Getman, German Patent, 2140139 (1972). Idem., ibid., 2124145 (1971).
- 6) R. H. Wentorf, Jr., Advances in High-Pressure Research, Vol 4, Edited by R. H. Wentorf, Jr., Academic Press, 1974, pp. 249.
- 7) F. P. Bundy, Nature, 241 (1973) 116.
- 8) T. Noda, M. Inagaki, S. Hirano and H. Saito, Kogyo Kagaku Zasshi, 72 (1969) 643.
- 9) Idem, Bull. Chem. Soc. Jpn., 42 (1969) 1738.
- 10) S. Yamaoka et al, J. High Pressure Inst. Jpn., 30 (1992) 15.
- 11) M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, J. Crystal Growth, 106 (1990) 471.
- 12) Idem, Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990) L1172.
- 13) M. Akaishi, Diamond and Related Mater., 2 (1992) 183.
- 14) M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, New Diamond Science and Technology, Edited by R. Messier et al, MRS (1991) pp. 111.

3.2 リンを触媒とするダイヤモンド合成

3.2.1 緒 言

前節記載のように、黒鉛からのダイヤモンド合成触媒として、Fe, Ni, Co等の12種類の遷移金属元素¹⁾, Cu-Nb等の数多くの合金²⁾, 炭酸塩³⁾, 硫酸塩^{4,5)}および水酸化物⁶⁾が報告されている。ダイヤモンド合成可能な圧力や温度条件は触媒に依存して著しく異なる。例えば、炭酸カルシウムは、ダイヤモンドが安定な1600°Cの条件では全くダイヤモンド合成触媒としては機能しないが⁶⁾, 2000°C以上の条件では容易に黒鉛をダイヤモンドに変換する触媒となる。これらの結果から、ある種の元素は、ダイヤモンドの熱力学的安定条件を満たせば、高温下、例えば2000°C以上では、十分ダイヤモンド合成触媒として機能すると考えられる。

n型半導体ダイヤモンドの合成に関する研究は数多く試みられてきていると思われるが、周期律表V族元素のP, As, Sb, Bi等を用いて、ダイヤモンド合成に成功したとの報告は筆者の知る限り全く皆無である。Sbを用いてダイヤモンドの単結晶合成の試みは報告されているが、種結晶上へのダイヤモンドの成長は全く認められなかった⁷⁾。これらの第V族元素は5個の最外殻電子を持っているので、ダイヤモンドに対し、電子供与体として機能する可能性があると考えられる。中でもリンはこれらの元素の中で最も原子半径が小さいので、ダイヤモンド格子中の炭素原子を置換し易いと考えられる。7.7GPa, 2500°Cの圧力温度条件を容易に現出できる条件が整ったので、広範囲な圧力温度条件でリン元素のダイヤモンド合成触媒作用を調べることとした。その結果、リン元素が黒鉛からのダイヤモンド合成触媒として機能することが明らかになり、さらには種結晶上にダイヤモンド結晶の育成も可能となった⁸⁾。これらの結果を以下に記述する。

3.2.2 実験方法

高温高压装置として、内径32mmのベルト型高压装置を用いた。圧力および温度の決定方法は前節記載の通りである。出発物質として、高純度黒鉛棒（東海カーボン製）および赤リン（高純度化学製、塊状のリン、純度99.9999%）を用いた。塊状のリンはメノウの乳鉢を用い粉末にして、その後110°C以上の乾燥器で十分乾燥した。図3.8に示すように、高純度黒鉛棒から作製した黒鉛カプセルにリン粉末を充填後、黒鉛の蓋をしてMoカプセルに加圧充填した。このMoカプセルを底付きMo箔製円筒に加圧充填し、図3.8に示す試料を作成した。これを、6.5~7.7GPa、1700~2200°Cの条件で高温高压処理した。処理後の試料は、光学顕微鏡、SEM、X線回折計、IR分光計等を用いて調べた。

3.2.3 実験結果と討論

図3.8に示す試料を7.7GPa、2200°Cの条件で10分間処理した。回収試料はMoカプセルに強く密着していた。カプセルから試料を取り出し、試料を光学顕微鏡およびX線回折計を用いて調べた。X線回折図形から、黒鉛の回折線は全く認められず、ダイヤモンドと黒リン（リンの高圧相）の回折線が確認された。試料を光学顕微鏡で観察すると、中央部に配置したリンの外周部に多くの小さいダイヤモンド結晶が観察された。また、黒鉛カプセル部の色は乳白色に変化していた。この結果から、黒鉛はリン元素存在下でダイヤモンドに完全に変換し、リンがダイヤモンド合成触媒として機能することが明らかとなった。

ダイヤモンド結晶のモルフォロジーを調べるため、試料を熱水処理後SEM観察した。図3.9に示すように、生成したダイヤモンドのモルフォロジーは、リン触媒に近い側とMoカプセルに近い側では著しく異なっていた。後者はデンドリテックな結晶であるが、前

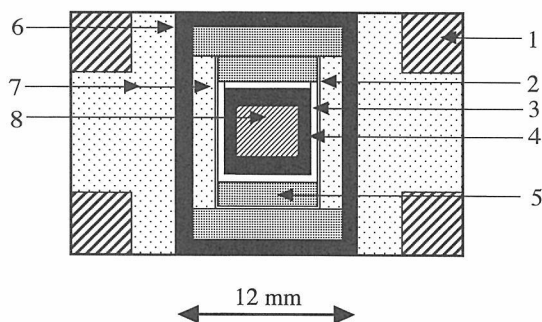


図3.8 リン触媒によるダイヤモンド高压合成用試料構成
1：スチールリング、2：Mo箔、3：Moカプセル、
4：黒鉛カプセル、5：NaCl-20wt%ZrO₂、6：黒鉛ヒーター、7：NaCl-10wt%ZrO₂、8：赤リン粉末



図3.9 7.7GPa、2200°C、10分間の条件で合成したダイヤモンドのSEM像（熱水処理）
(A) リンに近い部分のダイヤモンド、
(B) Moカプセルに近い部分のダイヤモンド

者は自形面を有するブロッキーな結晶であった。この違いは、リン触媒に近い所に生成したダイヤモンドは十分な液体リンの中で成長したためブロッキーな結晶となったと考えられる。

前記のように、7.7GPa、2200°Cの条件で10分間処理すると、黒鉛は完全にダイヤモンドに変換した。黒鉛—リン系におけるダイヤモンド生成領域の圧力、温度下限を決定するため、7.7GPa、1800°Cの条件で10分間処理した。処理後の試料を光学顕微鏡およびSEM観察した。明らかな自形面を有するダイヤモンド結晶が、黒鉛とリン境界面のリン表面上に観察された（図3.10）。Moカプセルに近い領域の黒鉛は全くダイヤモンドに変換していなかった。この結果から、Moには触媒作用はないが、リンは黒鉛からダイヤモンドへの変換に際して触媒として機能することは明らかである。さらに低い圧力条件の6.5GPa、1800°Cの条件で60分間試料を処理したが、回収試料中にはダイヤモンドを検出できなかった。リンに接触した黒鉛がわずかにダイヤモンドに変換する条件が7.7GPa、1800°Cである。この圧力・温度が黒鉛—リン系におけるダイヤモンド生成領域の下限であると考えられる。

黒鉛—リン系から7.7GPa、1800°C、10分間の条件で、合成したダイヤモンド結晶の大きさは、20~30μmと非

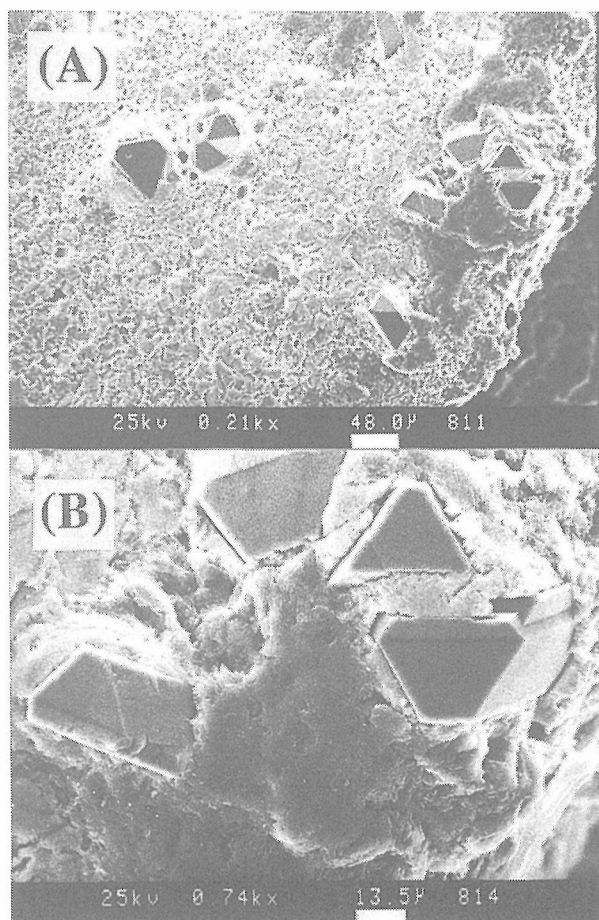


図3.10 (A)7.7GPa, 1800°C, 10分間の条件で処理した試料のSEM像
(B)(A)の一部拡大SEM像。自形面をもったダイヤモンド結晶がリン表面上に成長している。

常に小さいため、ダイヤモンド結晶の物理性質を測定するのがたいへん難しい。そこで、リン触媒中に種結晶ダイヤモンドを配置し、ダイヤモンドの結晶育成を試みた。種結晶として、天然の八面体ダイヤモンド結晶(重さ、約2mg)を用いた。図3.8に示すMoカプセルをTaカプセルに代えて、6.5GPa, 1800°Cの条件で、12時間保持して育成実験を行った。回収試料を熱王水で処理し、その後種結晶を光学顕微鏡およびSEM観察した。

処理後のダイヤモンド種結晶の重量を測定したところ、約10%重量増加が認められた。種結晶の全ての表面に、新たに成長したダイヤモンド層が観察された。種結晶のコーナーやエッジは丸かったが、図3.11に示すように、育成結晶はシャープなものに変化していた。結晶は透明であるが、その色は無色からうすい青色であった。結晶表面を微分干渉顕微鏡を用いて詳細に観察すると、図3.12に示すように、明瞭な成長ステップや非常に数多くのピットが観察された。これらの結晶表面構造は金属触媒を用いて合成したダイヤモンド結

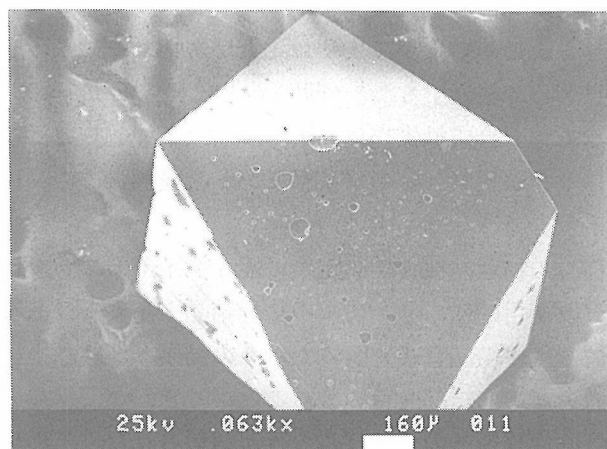


図3.11 6.5GPa, 1800°C, 12hrの条件で育成したダイヤモンド結晶のSEM像

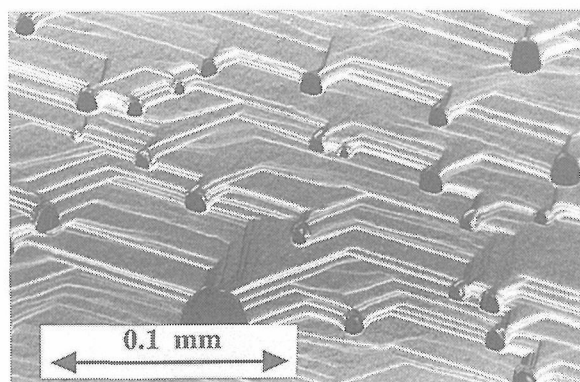


図3.12 6.5GPa, 1800°C, 12hrの条件でリン触媒中で合成したダイヤモンド結晶の表面モルフォロジー(微分干渉顕微鏡写真)

晶のそれらとは著しく異なる。種結晶上にダイヤモンド結晶を育成することはできたが、結晶の大きさが1mmと小さいため、ホール係数、SIMSによる不純物分析等を行うことは難しい。

これらの測定が可能な結晶を育成するため、約2mmの大きさの種結晶を用い、圧力、温度、吸着水および種結晶の結晶方位を変えて、ダイヤモンド結晶育成実験を行った⁹⁾。比較的大きな種結晶上にダイヤモンド結晶を育成することはできたが、結晶の電気抵抗および結晶の色は各々導電性から絶縁性および薄い青色から濃い灰色とばらついてきた。これらのばらつきが何に起因するかいまだ不明である。今後これらの点を明確にし、リン触媒中で育成したダイヤモンド結晶がn型半導体の性質を示すのかどうか明らかにしていく予定である。

3.2.4 結 論

りん元素を用い、黒鉛からのダイヤモンド合成を試

みた結果、再現性良くダイヤモンドを合成することができた。この結果から、リン元素がダイヤモンド合成触媒として機能することが明らかとなった。G.E.社のダイヤモンド合成触媒発見以来、30年以上経過して、新たにリンが元素としてダイヤモンド合成触媒の仲間に入った。

種々の物理的性質の測定が可能なダイヤモンド単結晶育成を目的に、リン粉末中に種結晶ダイヤモンドを配置し、単結晶育成を試みた。その結果、種結晶上にダイヤモンド結晶を育成することができたが、結晶の電気的性質やその色にばらつきが認められた。そのばらつきの原因を究明し、再現性良くダイヤモンド結晶を育成することができるようになれば、それらの物理的性質を測定し、ダイヤモンド結晶がn型半導体になるのかどうか明らかにして行く予定である。

参考文献

- 1) H. P. Bovenkerk, F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong and R. H. Wentorf, Jr., Nature, 184 (1959) 1094.
- 2) M. Wakatsuki, Jpn. J. Appl. Phys., 5 (1966) 377.
- 3) M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, J. Crystal Growth, 106 (1990) 471.
- 4) Idem, Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990) L1172.
- 5) M. Akaishi Diamond and Related Mater., 2 (1992) 183.
- 6) R. H. Wentorf, Jr. Advances in High-Pressure Research, vol 4, Edited by R. H. Wentorf, Jr., Academic Press, 1974, pp. 249.
- 7) H. M. Strong, J. Chem. Phys., 39 (1963) 2057.
- 8) M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, Science, 259 (1993) 1592.
- 9) M. Akaishi et al, Advances in New Diamond Science and Technology, Edited by S. Saito et al., MYU, Tokyo, (1994) pp. 517.

3.3 耐熱性ダイヤモンド焼結体の合成

3.3.1 緒言

市販のダイヤモンド焼結体は、自動車、航空機、半導体、原油掘削等多くの産業で大量に使用されている優れた高硬度工具材料である¹⁾。この焼結体の合成法は、G.E.社の研究者により発明されたもので²⁾、ダイヤモンド粉末を WC-Co 焼結体上に積層し、ダイヤモンドが熱力学的に安定な高温高压条件で焼結するものである。この条件下で、ダイヤモンド合成触媒の一つである、液相のCoがダイヤモンド粒子間隙に溶浸する。溶浸したCoがダイヤモンド粒子の一部を溶解・再析出して、ダイヤモンド粒子間に部分的に直接結合が形成され、ダイヤモンド焼結体が合成されると考えられている。

これらの焼結体はたいへん優れた高硬度工具材料であるが、焼結助剤に用いたCoが焼結体中に大量に残存するため、これらの焼結体を高温条件下で使用すると、ダイヤモンドの黒鉛化や多数のクラックが焼結体に導入される³⁾。焼給体中のCoが黒鉛化触媒として機能するため、ダイヤモンドは容易に黒鉛化される。焼結体へのクラックの導入は、Coとダイヤモンドの熱膨張率が大きく異なるために発生する熱応力に起因すると考えられている。耐黒鉛化性や耐クラック性に優れたダイヤモンド焼結体の開発は、今後増加すると考えられる難削材料の次世代切削工具材料、高速切削の実現、総労働時間の短縮等の観点から極めて重要である。

耐熱性ダイヤモンド焼結体を合成する方法は、市販のダイヤモンド焼結体に焼結助剤として使用されているCoなどの助剤量を低減すること、金属系以外のダイヤモンド合成触媒を焼結助剤に使用することなど幾つかのアプローチが考えられる。前者については、既に、我々が“低金属含有ダイヤモンド焼結体”を合成し、それらの耐熱性が市販のそれらに比較し、200~300°C向上することを報告している⁴⁻⁶⁾。後者については、1990年に我々が報告するまで、非金属触媒の存在そのものが明らかになっていなかった。前節に記述したように、数多くの炭酸塩、水酸化物、硫酸塩などの無機塩がダイヤモンド合成触媒として機能することが明らかとなった⁷⁻⁹⁾。これらの無機塩がダイヤモンドの焼結において有効な焼結助剤となるかどうかたいへん興味ある研究テーマである。以下に無機塩を助剤とするダイヤモンド焼結体の合成とそれらの耐熱性について記載する。

3.3.2 実験方法

合成ダイヤモンドには微量の触媒金属が含まれているため、天然ダイヤモンド粉末(2~4, 5~10, 6~12, 20-30 μ m)を出発物質に使用した。また、天然ダイヤモンド粉末は微量の珪酸塩を含有することがあるため、Zrルツボを使用し、予め熔融NaOHで脱珪酸塩処理をし、さらに粉末中へのジルコニウムの混入を防ぐため熱王水処理した。前節に記載したように、当所で発見された新しい数多くの非金属ダイヤモンド合成触媒の中から、炭酸塩(Li, K, Na, Ca, Mg, Sr)、硫酸塩(Na, Mg, Ca)および水酸化物(Mg, Ca)を出発物質に用いた。

図3.13に示す試料構成を用い、ダイヤモンド粉末のみおよびダイヤモンド粉末を上記無機塩粉末上に積層し、Ta箔に包み成形した。これらの成形体をNaCl-20wt%ZrO₂成形体でサンドイッチ状に挟むように、底付

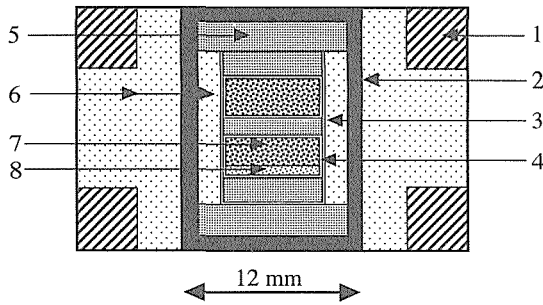


図3.13 ダイヤモンド焼結体合成用試料構成
 1 : ステールリング, 2 : 黒鉛ヒーター, 3, 4 : Ta 箔, 5 : NaCl-20wt%ZrO₂, 6 : NaCl-10wt%ZrO₂, 7 : ダイヤモンド粉末, 8 : 炭酸塩粉末

き Ta 箔製円筒中に充填した。このように作製した試料を7.7GPa, 2200°C, 30分間の条件で高温高压処理した。無機塩を積層させた試料では、ダイヤモンド層と無機塩層が容易に分離回収された。無機塩との境界層以外は、外周面に Ta 箔が強固に密着していた。これらの Ta 箔をダイヤモンドホイールを用いて研削除去した。

試料のキャラクタリゼーションには、光学顕微鏡, SEM, X線回折計, ビッカース, ヌーブ硬度計等を用いた。また、焼結体の耐熱性を評価するため、高周波加熱炉を用い、真空中、900~1500°Cの条件で熱処理した。加熱処理前後の試料のX線回折図形から焼結体の耐黒鉛化性を評価し、焼結体表面または断面の光学顕微鏡およびSEM観察によって、焼結体へのクラックの導入の有無を調べ、耐クラック性を評価した。硬さ測定および耐熱性評価試料には、焼結体を鋳鉄板等で研磨して使用した。

3.3.3 実験結果と討論

(1) ダイヤモンド焼結に有効な焼結助剤

5~10 μ mのダイヤモンド粉末を7.7GPa, 2200°C, 30分間の条件で高温高压処理し、処理後の試料のX線回折図形を測定した。その結果、無添加ダイヤモンド粉末には、黒鉛の(002)の回折線がわずかに認められたが、無機塩積層ダイヤモンド試料には全く黒鉛のそれは認められなかった。無添加ダイヤモンド粉末では、ダイヤモンド粒子間に空隙が存在するため、この部分が負圧になり表面が黒鉛化されたものと考えられる。一方、無機塩積層系では、熔融無機塩がダイヤモンド粒子間の空隙に溶浸するため、ダイヤモンドは全く黒鉛化されないと考えられる。

無機塩積層系では、いずれの試料にも黒鉛化は認められなかったが、Ta箔除去における試料の研削抵抗には著しい差異が認められた。ダイヤモンド粒子間に直

接結合が多く形成されていれば試料の研削抵抗は高く、その割合が少なければ研削抵抗は低い。試料の研削抵抗から、どの無機塩がダイヤモンド焼結助剤として有効であるかどうか判断した。その結果、アルカリ土類金属の炭酸塩(Ca, Mg, Sr)は、ダイヤモンド焼結助剤として有効であるが、他の炭酸塩(Li, Na, K), 硫酸塩(Na, Mg, Ca), 水酸化物(Ca, Mg)には顕著な効果は認められなかった。

前節記載の数多くの非金属ダイヤモンド合成触媒が、ダイヤモンドの焼結において、有効な焼結助剤となるかどうか調べた結果、アルカリ土類の炭酸塩が、ダイヤモンド焼結における助剤として機能することが明らかとなった。これらの炭酸塩—ダイヤモンド系の焼結挙動、これらの系から合成されるダイヤモンド焼結体の物理的・化学的性質や焼結体の耐熱性が市販のダイヤモンド焼結体に比較しどの程度であるか、たいへん興味深い研究課題である。以下に炭酸カルシウムおよび炭酸マグネシウムを助剤とするダイヤモンド焼結とそれらの物理的性質等を以下に記述する。

(2) 炭酸カルシウム—ダイヤモンド系の焼結¹⁰⁾

CaCO₃粉末上に5-10 μ mの天然ダイヤモンド粉末を積層し、7.7GPa, 2200°C, 30分間の条件で高温高压処理した。分離回収されたダイヤモンド焼結体層とCaCO₃層のX線回折図形を図3.14に示す。図3.14(A)に示すように、焼結体はダイヤモンドと少量のアラゴナイト(CaCO₃の高压相)からなり、黒鉛や圧力媒体のNaCl等は、全く認められなかった。図3.14(A)に認められるTaの回折線は、焼結体外周面に密着したTa箔からのものである。CaCO₃層との境界部を光学顕微鏡で観察

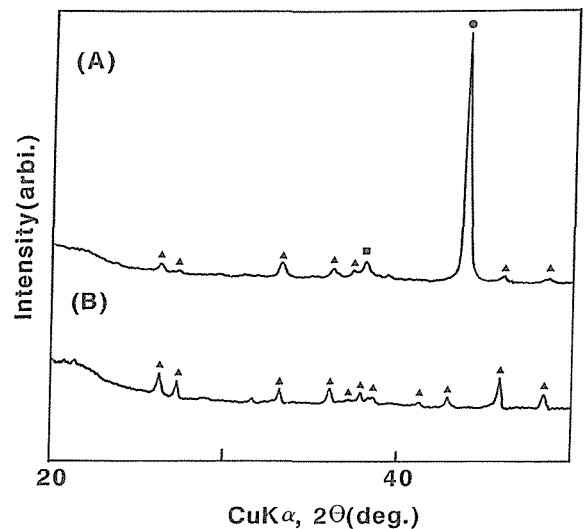


図3.14 7.7GPa, 2200°C, 30分間処理試料のX線回折図形
 (A)ダイヤモンド層, (B)CaCO₃層,
 ● : ダイヤモンド, ▲ : アラゴナイト, ■ : Ta

したところ、非常に多くの炭酸カルシウムが認められた。Ta 箔に接していた部分の焼結体組織を観察するため、Ta 箔を研削除去した。焼結体の組織は巨視的に均質で、いかなる異常粒成長も認められなかった。また、研削抵抗も非常に高く、ダイヤモンド粒子間に数多くの直接結合が形成されているものと考えられる。

これより低温の条件でダイヤモンド焼結体の合成が可能かどうか確かめるために、同一圧力下、1800°C、2000°Cで高温高圧処理した。1800°C処理試料のX線回折の結果、CaCO₃の溶浸は認められず、Ta 箔除去作業における研削抵抗もほとんどなかった。炭酸カルシウムが溶浸しなかったため、ダイヤモンド粒子間に直接結合が形成されなかったと考えられる。一方、2000°C処理試料には明瞭に CaCO₃の溶浸が認められたが、その量は定性的に2200°C処理試料のそれよりも少ない。焼結体の研削抵抗は高いが、研削後の焼結体を光学顕微鏡観察すると、巨視的に多少の不均質が認められた。

黒鉛—CaCO₃系のダイヤモンド合成実験から明らかのように、これらの混合粉末を7.7GPa、2000°Cの条件で処理すると、50%以上の黒鉛がダイヤモンドに変換する⁷⁾。この温度付近がダイヤモンド合成の下限温度である。この下限温度以上の温度条件で試料を処理すると、炭酸カルシウムがダイヤモンドの焼結助剤として機能し、ダイヤモンド粒子間に直接結合が形成されると考えられる。炭酸カルシウムを焼結助剤に用い、7.7 GPa、2200°C、30分間の条件で焼結すると、均質なダイヤモンド焼結体を合成することができた。これらの焼結体の微構造、硬さおよび耐熱性測定の結果を次に示す。

7.7GPa、2200°C、30分間の条件で合成したダイヤモンド焼結体は、前記のように巨視的には均質な組織を持っている。これらの焼結体の微視的組織を明らかにする目的で、焼結体破面を SEM 観察した。図3.15(A)に示すように、微視的にも均質な組織で、いかなる異常粒成長も認められず、粒界がはっきりと識別できない粒内破壊を中心とした組織である。同一視野の反射電子像を図3.15(B)に示す。この図の明るい部分が CaCO₃に、暗い部分がダイヤモンドに各々に対応する。しかし、この図から焼結体中の CaCO₃の分布を明瞭に識別できないので、焼結体研磨面を SEM 観察した。

典型的な研磨面の組織を図3.16に示す。図中黒い部分と白い部分はそれぞれダイヤモンドおよび炭酸カルシウムに対応する。焼結体中の炭酸カルシウムは均質に分布しているが、それらは連続していない。炭酸カルシウムの粒径は数 μm 以下で、ほとんどは 1 μm 程

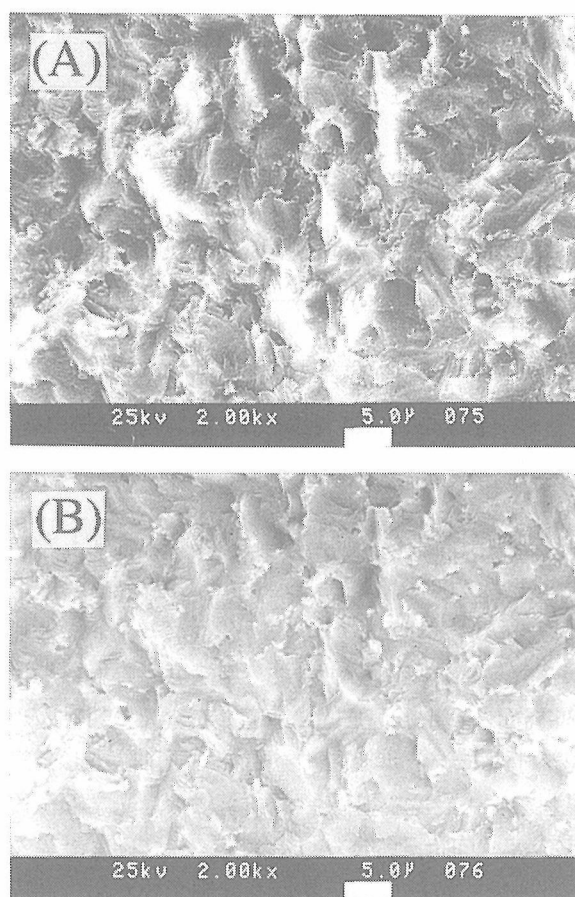


図3.15 焼結体破面の SEM 像
(A)二次電子像、(B)反射電子像

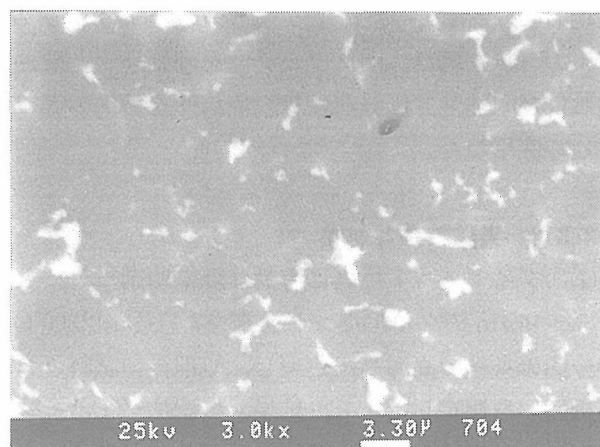


図3.16 焼結体研磨面の反射電子像

度である。また、研磨面の組織観察から、ダイヤモンド粒子間にほとんど空隙は認められず、ダイヤモンド粒子同志は良く融合していると推定される。

上記のように、炭酸カルシウムを助剤とするダイヤモンド焼結体の組織は、巨視的にも微視的には均質で、粒内破壊に特徴的な形態を示し、微細な炭酸カルシウムが連続せず均質に分布している。これらの焼結体ほどの程度の硬さを持っているのかたいへん興味深い。

焼結体を鋳鉄板を用いて研磨後、硬さをビッカース硬度計で測定した。明確な圧痕を得るため、ダイヤモンドの硬さ測定としては比較的高荷重の19.6Nを用いた。図3.17に圧痕の一例を示す。硬さ測定には同様な圧痕5個の対角線長さを測定し、それらの平均値から計算された値を硬さとした。その値はビッカース硬さ $70 \pm 5 \text{ GPa}$ であった。尚、ダイヤモンドの圧子を使用する押し込み硬さ測定によって、多くの研究者たちがダイヤモンド焼結体や単結晶の硬さを評価しているが、その妥当性は今後十分検討されるべきであろう。しかしながら、この硬さ測定法に代わる簡便な測定法が筆者の知る限りないため、押し込み硬さによる硬さを硬さ評価法に使用しているのが現状である。

炭酸カルシウムを助剤とするダイヤモンド焼結体は、均質な組織を有しかつ高硬度であることが明らかとなった。これらの焼結体がどの程度の耐熱性を有しているか、その耐熱性が従来の金属を焼結助剤とするダイヤモンド焼結体のそれと比較し、優れているのか、劣っているのかたいへん興味深い。焼結体の耐熱性を評価するため、焼結体表面を研磨後、焼結体をhBNルツボに入れて、 1100°C および 1400°C の条件で各々30分間真空中 ($1 \sim 1.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$) で加熱処理した。

1100°C 、30分間加熱処理後のX線回折図形を図3.18(A)に示す。この図から明らかなように、黒鉛の回折線は全く認められないが、処理前に存在したアラゴナイトが消失し、新たに酸化カルシウムの生成が認められた。焼結体中の CaCO_3 の消失・ CaO の生成は、次の分解反応によって起こったものと考えられる。



CaO は焼結体中に残存するが、 CO_2 はガス相として消失したのと考えられる。加熱処理後の焼結体表面

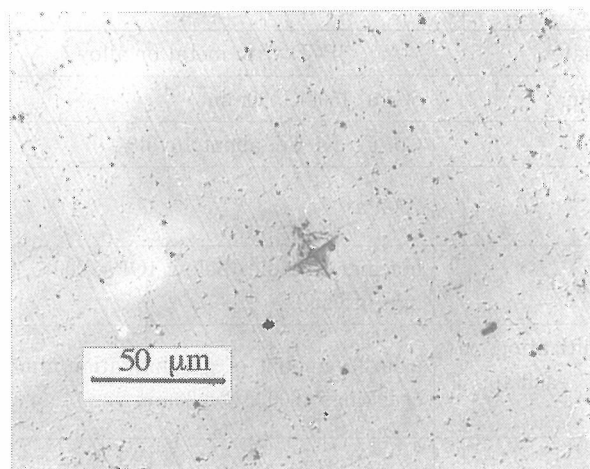


図3.17 焼結体研磨面に付けられたビッカース硬度測定用圧子の光学顕微鏡写真 (微分干渉顕微鏡)

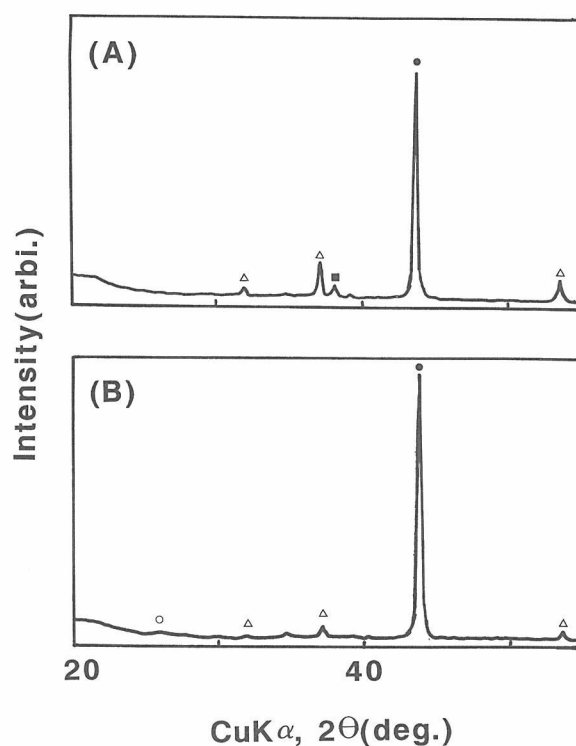


図3.18 熱処理後の焼結体のX線回折図形
(A) 1100°C 、30分処理後、(B) 1100°C 、 1400°C 各30分処理後
●：ダイヤモンド、△： CaO 、■： Ta 、○：黒鉛

を光学顕微鏡を用いて観察したが、クラックは全く認められなかった。このことから、炭酸カルシウムを助剤とするダイヤモンド焼結体はたいへん耐熱性に優れているといえる。尚、市販の金属助剤を用いたダイヤモンド焼結体は、同一真空条件下、 900°C 、30分間の熱処理によりダイヤモンドの黒鉛化や無数のクラックの導入が認められた。

1100°C 、30分間加熱処理しても黒鉛化もクラックの導入も全く認められなかったので、この試料をさらに高温の 1400°C の条件で30分間処理した。処理後のX線回折図形を図3.18(B)に示す。この図から明らかなように、弱い黒鉛の(002)の回折線が新たに認められ、ダイヤモンドが一部黒鉛化していることを示唆している。また、酸化カルシウムの回折線の強度が低下していることから、焼結体中の酸化カルシウム量が減少していると考えられる。この減少は、酸化カルシウムが 1400°C の熱処理過程で蒸発したのと考えられる。 Ta 箔の回折線が消失した理由は、焼結体周辺部に付着していた箔が熱処理によって脱落したのと考えられる。熱処理後の焼結体を光学顕微鏡観察した結果、クラックの導入は全く認められなかった。

上記のように、炭酸カルシウムを焼結助剤とするダイヤモンド焼結体は、 1100°C および 1400°C の条件で各々30分間真空中 ($1 \sim 1.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$) 加熱処理しても、全

くクラックの導入は認められなかった。しかし、1400°C 処理後にダイヤモンドがわずかに黒鉛化された。この黒鉛化開始温度は、従来の Co などの金属を助剤とする焼結体に比較し、約500°C以上高温である。炭酸カルシウムを助剤とするダイヤモンド焼結体と金属を助剤とする焼結体の種々の性質の比較を表3.1に要約して示す。

(3) 炭酸マグネシウム-ダイヤモンド系の焼結¹¹⁻¹³⁾

出発ダイヤモンドとして粒径20~30 μ mの天然ダイヤモンド粉末を、炭酸マグネシウム粉末上に積層し、7.7 GPa, 2300°Cの条件で30分間処理し、ダイヤモンド焼結体を合成した。以下に、合成したダイヤモンド焼結体の耐熱性などの特理的性質および化学的性質について記述する。

図3.19は、合成したダイヤモンド焼結体のX線回折パターンであるが、これから焼結体は、ダイヤモンドと少量の MgCO₃で構成されているのがわかる。焼結体を研磨後、組織観察およびヌープ硬さ(荷重:19.6N)測定を行った。その結果、焼結体は異常粒成長の全く認められない均質な組織からなり、サブミクロンの MgCO₃が焼結体中に連続しないで均質に分布していることが明らかとなった。焼結体のヌープ硬さは、67 \pm 3GPaであった。

これらの高硬度かつ均質なダイヤモンド焼結体の化学的性質を評価するため、炭酸マグネシウムを容易に溶解する熱塩酸中で焼結体を0.5~15.5時間処理した。0.5時間処理後のX線回折図形は、処理前のそれと比較しダイヤモンドの(111)回折線とMgCO₃の(104)回折線の相対強度に顕著な違いは認められなかった。この結果は、焼結体中のMgCO₃がほとんど溶出されず、焼結体中に存在していることを示唆している。

0.5時間処理しても顕著な違いが認められなかったの で、さらに2時間熱塩酸中で処理した。処理前後のX線回折図形を比較したが、顕著な違いは認められなかった。そこで、2.5時間処理後の試料をさらに13時間処理した。しかしながら、処理後試料のX線回折図形と2.5時間処理試料のそれとに大きな違いは認められなかった。これらの結果から、焼結体を熱塩酸中で0.5~15.5時間処理しても、炭酸マグネシウムは焼結体からほとんど溶出されずに焼結体中に存在することが明らかとなった。

焼結体の組織が熱塩酸処理後によって変化しているかどうか確かめるため、15.5時間処理試料の表面および破面をSEM観察した。図3.20(A)から明らかなように、

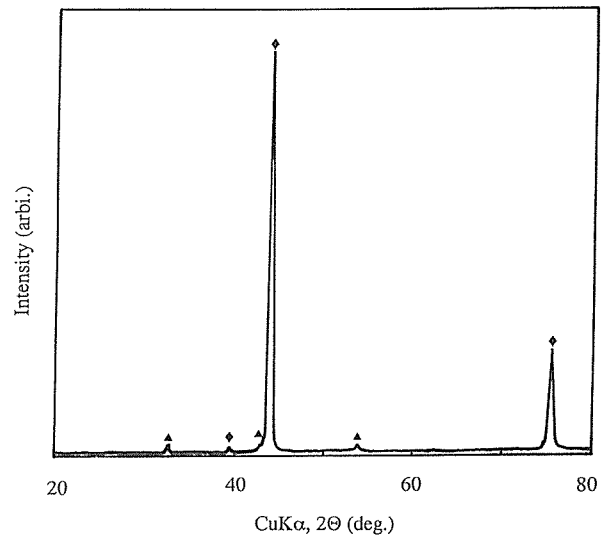


図3.19 7.7GPa, 2300°C, 30分間の条件で合成したダイヤモンド焼結体のX線回折図形
◆:ダイヤモンド, ▲:MgCO₃

表3.1 炭酸カルシウムを助剤とするダイヤモンド焼結体と金属を助剤とするそれとの特性比較

	PCD with carbonate	PCD with metal or alloy
Sintering conditions	7.7GPa, above 2000°C, 30min	6GPa, 1500°C, 30min
Sintering agent, vol%	CaCO ₃ , about 5vol%	Co, Fe-Ni-Co, about 10vol%
Vickers Hardness (Normal load: 19.8N)	70GPa	70GPa
Hardness after the heat treatment	70GPa (1100°C, 30min, in vac.)	not measureable (below 1GPa, 900°C, 30 min in vac.)
Graphitization and crackings after the heat treatment	a small amount of graphitization, no crackings (1100 and 1400°C each for 30 min in vac.)	a large amount of graphitization, many crackings (900°C for 30min vac.)
Crystalline phase ater the heat treatment	CaO	Co, Fe-Ni-Co
Electrical resistivity	10 ⁸ Ω・cm	~10 ⁻³ Ω・cm

表面の MgCO_3 はほとんど溶出されていることは明らかである。破面の SEM 観察から、表面から約 $50\mu\text{m}$ の深さに存在していた MgCO_3 はほとんど溶出されていた。しかしながら、図3.20(B)から明らかなように、焼結体内部の組織は処理前とほとんど変わらず、 MgCO_3 は溶出されていなかった。この組織からも明らかなように、熱塩酸処理によって、ダイヤモンド粒子の結合形態はほとんど変化していない。

上記のように、炭酸マグネシウムを焼結助剤に用いて合成したダイヤモンド焼結体は、熱塩酸による化学的処理にたいし、焼結体中の炭酸マグネシウムは溶出

されずに極めて安定に存在する。これらの結果は、焼結体が高密度であるため、容易に塩酸が焼結体中に溶浸できないことを示唆している。

化学的に安定で高硬度かつ均質なダイヤモンド焼結体の耐熱性を評価するため、前記の方法と同様な方法を用い、 $900\sim 1400^\circ\text{C}$ の条件で各30分間、真空中で処理した。処理前後の X 線回折図形、重量変化、ヌーブ硬さを測定するとともに、焼結体表面観察も行った。熱処理前後の重量変化、焼結体中の結晶相およびヌーブ硬さの変化を表3.2にまとめて示す。

900°C 、30分間処理後の焼結体の X 線回折の結果、黒鉛の回折線は全く認められなかったが、一部の MgCO_3 が分解して MgO の生成が認められた。分解生成物の CO_2 は真空中に消失し、 MgO は焼結体中に残存したものと考えられる。この CO_2 の消失にともなって、焼結体重量は減少したものと考えられる。焼結体表面の光学顕微鏡観察の結果、クラックは全く認められなかった。焼結体中の MgCO_3 に一部分解は認められるが、処理後の硬さは全く変わらなかった。

900°C 処理によって焼結体に黒鉛化もクラックの導入も認められなかったので、さらに高温の 1100°C の条件で30分間再処理した。処理後試料の X 線回折および光学顕微鏡観察の結果、この温度でも黒鉛化もクラックの導入も認められなかった。しかし、 MgO の生成量は 900°C 処理試料に比較し確実に増えたが、少量ではあるが、 MgCO_3 も焼結体中に残存していた。焼結体のヌーブ硬さは、 $67\pm 3\text{GPa}$ と処理前および 900°C 処理試料のそれらと同等であった。

900°C 、 1100°C の条件で各々30分間処理しても、黒鉛化もクラックの導入も焼結体には認められなかったので、さらに高温の 1300°C の条件で30分間処理した。処理後の X 線回折図形を図3.21に示す。いくつかの弱い回折線があらたに検出され、これらは TaC の回折線によく一致した。この結果は、低結晶性の TaC が焼結体の周辺部に存在し、これらが熱処理によって結晶化したことを示唆している。黒鉛化もクラックの導入も認められなかったが、熱処理後の焼結体の硬さは $55\pm 3\text{GPa}$

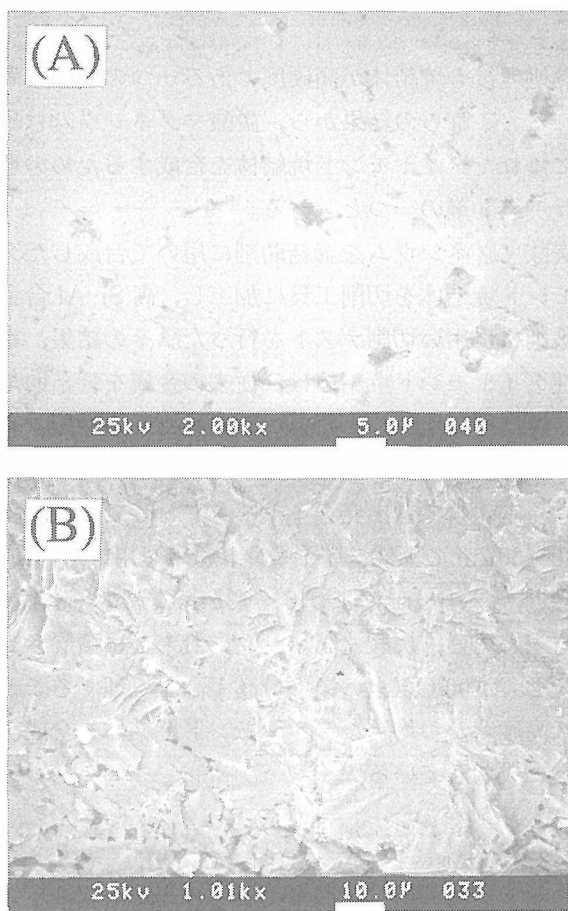


図3.20 15.5hr 熱塩酸処理後の焼結体の SEM 像
(A)表面の反射電子像、(B)破面の反射電子像、図中、下の部分が MgCO_3 に接していた。

表3.2 炭酸マグネシウムを助剤とするダイヤモンド焼結体の加熱処理による結晶相、ヌーブ硬さ、および重量の変化

	Crystalline phases in PCD	Weight & Knoop hardness
Before heat treatment	Diamond, MgCO_3	0.1227 gr $67\text{GPa}\pm 3\text{GPa}$
900°C , 30min in the vacuum	Diamond, MgO , MgCO_3	0.1215 gr $67\text{GPa}\pm 3\text{GPa}$
1100°C , 30min in the vacuum	Diamond, MgO , MgCO_3	0.1211 gr $67\text{GPa}\pm 3\text{GPa}$
1300°C , 30min in the vacuum	Diamond, MgO , TaC	0.1208 gr $55\text{GPa}\pm 3\text{GPa}$
1400°C , 30min in the vacuum	Diamond, MgO , TaC	0.1206 gr $55\text{GPa}\pm 3\text{GPa}$

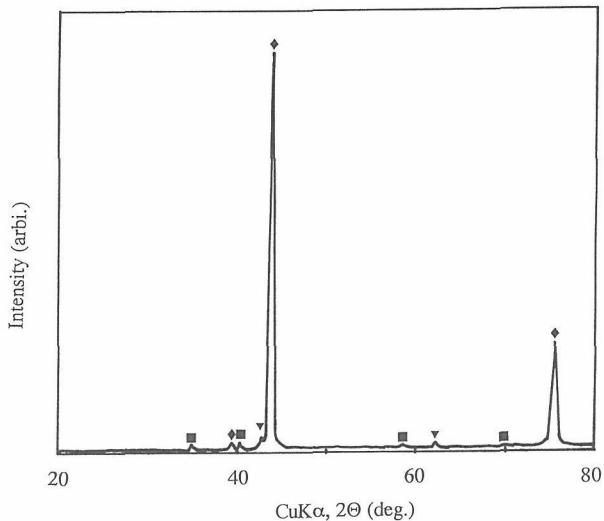


図3.21 900, 1100, 1300°C, 各30分間熱処理後の焼結体のX線回折図形
◆：ダイヤモンド，■：TaC，▲：MgO

と処理前や1100°C処理試料に比較し、12GPa 低下した。処理前に存在した $MgCO_3$ は900, 1100, 1300°C各30分間の処理後完全に消失した。処理前の重量から1300°C処理後の重量を差し引いた重量変化が、 $MgCO_3$ の分解によって消失した CO_2 に相当すると仮定すれば、焼結体中の $MgCO_3$ 量を推定することが可能である。表3.1に示した重量変化の結果から推定した焼結体の $MgCO_3$ 量は3vol%であった。

900, 1100, 1300°C各30分間処理後の試料において、ヌープ硬さは低下したが黒鉛化もクラックの導入も全く認められなかったため、さらに高温の1400°Cの条件で30分間再処理した。処理後の試料には、黒鉛化もクラックの導入も全く認められなかったが、焼結体中のMgO量は熱処理後わずかに減少した。真空中、1400°Cの熱処理によって、MgOが蒸発したものと考えられる。図3.22に熱処理後の典型的なヌープ圧痕の光学顕微鏡写真を示す。このように、熱処理後でも明瞭に硬さを測定できて、その値も 55 ± 3 GPaと処理前と変わらなかった。

上述のように、900~1400°C条件で各30分間、真空中で加熱処理し焼結体の耐熱性を調べた結果、炭酸マグネシウムを焼結助剤とするダイヤモンド焼結体は、耐黒鉛化性、耐クラック性などの耐熱性に優れた性質を有することが明らかとなった。900~1400°Cの条件で各30分間処理後の焼結体のヌープ硬さが、 55 ± 3 GPaと非常に高硬度であった。この理由を明らかにする目的で、熱処理後の焼結体の破面をSEM観察した。その結果、多くのサブミクロン程度のピットは観察されるが、その他の違いは加熱処理前後で認められなかった。これ

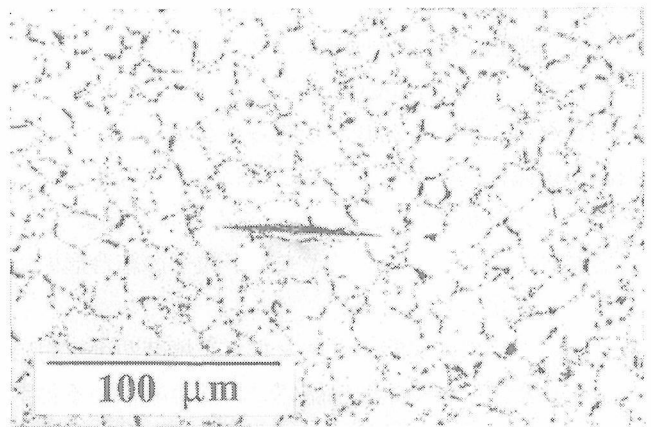


図3.22 900, 1100, 1300, 1400°C, 各30分間熱処理後の焼結体研磨面に付けられたヌープ硬度測定用圧こんの微分干涉顕微鏡写真

が熱処理後も焼結体が高硬度である一つの理由と考えられる。これらの結果から、炭酸マグネシウムは耐熱性に優れたダイヤモンド焼結体を合成するための理想的な焼結助剤の一つと言える。

炭酸マグネシウムを焼結助剤に用いて合成したダイヤモンド焼結体を切削工具に加工し、高Si-Al合金等を被削材に用い切削テストを行った。その結果、本耐熱性ダイヤモンド焼結体は、従来の金属を焼結助剤とする焼結体に比較し、たいへん優れた切削性能を有することが明らかとなった¹⁴⁾。

尚、本報告では出発ダイヤモンドとして比較的粗粒の20~30 μ mの天然ダイヤモンド粉末を用いた。筆者らは最近、5~10 μ mおよび6~12 μ mの天然ダイヤモンド粉末を用い、炭酸マグネシウム粉末上に積層させ、7.7GPa, 2200°C以上の条件で高温高压処理することにより高硬度かつ均質なダイヤモンド焼結体を合成することに成功している¹¹⁾。

3.3.4 結 論

数多くの炭酸塩、水酸化物および硫酸塩がダイヤモンド合成触媒として機能するが、これらがダイヤモンド焼結の助剤として有効であるかどうか調べた結果、アルカリ土類金属の炭酸塩(Ca, Mg, Sr)が焼結助剤として有効であることが明らかとなった。

炭酸カルシウム粉末上に5~10 μ mの天然ダイヤモンド粉末を積層し、7.7GPa, 1800~2200°Cの条件で30分間処理した結果、2000°C以上の温度で炭酸カルシウムがダイヤモンド相に溶浸して、これらがダイヤモンドの焼結助剤として機能することが明らかとなった。

7.7GPa, 2200°C, 30分間の条件で、炭酸カルシウムを焼結助剤に用い、合成したダイヤモンド焼結体は、

1100°Cおよび1400°Cの条件で30分間真空中で処理しても、焼結体へのクラックの導入は全く認められなかった。しかし、1400°C処理後の焼結体はわずかに黒鉛化されていた。この黒鉛化開始温度は、従来のCoなどの金属を助剤とするダイヤモンド焼結体に比較し、約500°C以上高温である。

炭酸マグネシウム粉末上に20~30 μ mの天然ダイヤモンド粉末を積層し、ダイヤモンド焼結体を7.7GPa, 2300°C, 30分間の条件で合成した。焼結体は化学的に安定で、高硬度かつ均質なものであることが明らかとなった。

これらの焼結体を900~1400°Cの条件で、各30分間真空中で加熱処理し、焼結体の耐熱性を評価した。処理後の焼結体には黒鉛化もクラックの導入も全く認められず、そのヌーブ硬さは 55 ± 3 GPaと非常に高硬度であった。これらの結果から、炭酸マグネシウムは耐熱性に優れたダイヤモンド焼結体を合成するための理想的な焼結助剤の一つであると言える。

今後の課題として、炭酸塩-ダイヤモンド系からのダイヤモンド焼結のメカニズムの解明、炭酸塩を助剤とするダイヤモンド焼結体の電子顕微鏡による結合形態、微構造等の解明、新しい焼結助剤の探索等による合成圧力温度条件の低減化、透光性ダイヤモンド焼結体の合成法、ナチュラルミメチック法による天然多結晶ダイヤモンド合成法の確立等が考えられる。所内外の研究者の協力を得て、これらの課題を一つずつ着実に解決していく予定である。

参考文献

- 1) R. H. Wentorf, Jr., R. C. DeVries and F. P. Bundy, *Science*, 208 (1980) 873.
- 2) R. H. Wentorf, Jr. and W. A. Rocco, U. S. Pat., No. 3, 745, 623, July 17, 1973.
- 3) 例えば, S. J. Li et al., 25 (1990) 4150.
- 4) M. Akaishi et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (1987) C237.
- 5) Idem, *Mater. Eng.*, A105/106 (1988) 517.
- 6) M. Akaishi, *Science and Technology of Now Diamond*, Edited by S. Saito, Terra Sci. Pub., Tokyo, (1990) pp. 129.
- 7) M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, *J. Crystal Growth*, 106 (1990) 471.
- 8) Idem, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29 (1990) L1172.
- 9) M. Akaishi, *Diamond and Related Mater.*, 2 (1992) 183.
- 10) M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, *J. Hard Mater.*, 3 (1992) 75.
- 11) M. Akaishi et al., to be published in *Diamond and Related Mater.*
- 12) 赤石 實, 山岡信夫, 植田文洋, 大橋忠一, *ニューダイヤモンド*, 9 (1993) 20.
- 13) M. Akaishi and S. Yamaoka, Fifth International Confer-

ence on the Science of Hard Materials, Maui, Hawaii, Feb. 20-24 (1995).

- 14) H. Ueda et al., Fifth International Conference on the Science of Hard Materials, Maui, Hawaii, Feb. 20-24 (1995).

3.4 超高压水熱条件下のダイヤモンドの結晶成長

3.4.1 はじめに

3.1で述べたように、黒鉛→ダイヤモンドの変換反応は、従来から知られている金属だけでなく、ある種の無機化合物との共存下でも生じることが明らかになった^{1),2)}。Mg(OH)₂, Ca(OH)₂もその化合物の一つである。両者とも酸化物-H₂O成分系の間化合物で、ダイヤモンド変換反応が生じる~8GPa, ~2000°Cの条件下ではH₂Oと酸化物の両端成分で構成される流体相として存在し³⁾、これがVIII族金属で見られるようにダイヤモンド生成のsolvent-catalystとして振る舞っていると考えられる。そこで、これら化合物の触媒(溶媒)機構を少しでも明らかにするため、共通の端成分であるH₂Oに着目し、その効果を調べることにした。

以前、筆者らは、5GPa, 1500°Cの範囲でH₂O-C系の実験を行い、この圧力-温度条件ではダイヤモンドはH₂Oに溶解するが、少なくとも黒鉛を出発原料とするかぎり、ダイヤモンドの生成または成長は全く見られないことを報告した⁴⁾。今回はこの時の条件よりもはるかに高い圧力と温度で実験を行った結果、黒鉛-H₂O系からダイヤモンドが結晶成長することを確認した⁵⁾。

3.4.2 実験方法

高压実験は、FB30H装置を用いて前節で述べたのと同様の実験方法で行った。

H₂Oは揮発成分なので、系外へ漏れやすい。このため密封容器のなかで高压実験を行わなければならないが、本報告のように2000°C領域の実験には、この種の実験に通常使われる金や白金の密封容器は温度が高すぎて使うことができない。そこで、Ta製の2重カプセルを製缶法で作製し使用した。

本実験で使用されたTa二重カプセルを含む試料構成を図2.23に示すが、これは次のような手順で作成された。(1) 外径6.3mm, 肉厚1.2mm, 深さ4.5mmの黒鉛容器に、試料として分光分析用黒鉛粉末と天然ダイヤモンド(重さ約2mgの八面体)結晶2~3個を入れ軽く押し付ける。(2) 蒸留水20 μ lをピペットで滴下して黒鉛粉末に浸み込ませる。この時の水の量は常温常圧下で黒鉛容器の12体積%に相当する。(3) 黒鉛容器

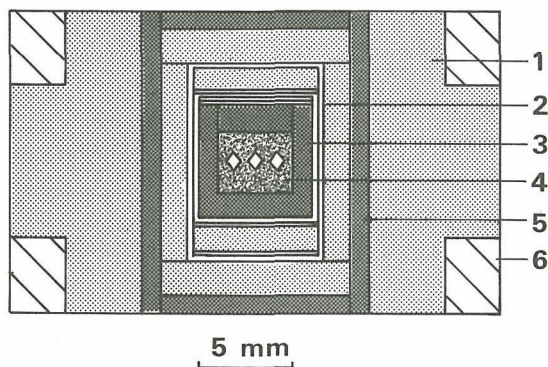


図3.23 H₂O-C系の高压高温実験のための試料構成
1: NaCl-ZrO₂圧力媒体, 2: Ta 2重カプセル, 3: 黒鉛容器, 4: 黒鉛粉末, ダイヤモンド結晶, 水の混合試料, 5: 黒鉛ヒーター, 6: スティールリング

に厚み約2 mmの黒鉛板を押し込む。(4) 黒鉛容器を外径6.9mm, 肉厚0.3mm, 深さ約8 mmの円筒形Ta容器に入れる。(5) 厚み20 μ mの円板状Ta箔2枚と0.4mmのTa円板1枚をTa容器内に入れ, 0.5tonの荷重で押し込む。(6) Ta容器上端を折曲げ, 荷重1tonで製缶, 内側Taカプセルをつくる。(7) 外径10mm, 内径7mmの食塩円筒の内周面にTa箔を入れスリーブを作る。(8) 円板状Ta箔2枚と食塩円板(径7mm)を入れ, Taスリーブを折曲げ底を作る。(9) (8)を外径10mmの黒鉛円板, 食塩円板とともにヒーターに入れる。(10) 円板状Ta箔をTaスリーブ内の食塩円板(径7mm)上面に入れる。(11) 内側Ta容器を入れる。(12) 円板状Ta箔2枚を入れ, 荷重0.5tonで加圧する。(13) 食塩円板(径7mm)を入れ, Taスリーブのはみ出た部分を折曲げ, 荷重0.5tonで製缶, 外側Taカプセルとする。(14) ヒーター上部に食塩円板, 黒鉛円板(径10mm)を入れ, 試料構成を完了する。

高压実験は, 通常行うように, 昇圧—昇温—保持—急冷—減圧のプロセスで行った。保持条件は, A: 7.7 GPa, 1800°C, 120分, B: 7.7 GPa, 2000°C, 30分, C: 7.7 GPa, 2200°C, 17分の3通りである。得られた試料は, 熱濃硫酸—濃硝酸混液で黒鉛成分を完全に酸化溶解させた後, 光学顕微鏡, 走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し, また回転法でX線回折写真を撮った。

3.4.3 実験結果

A, B, Cの実験とも, 自然核発生による黒鉛からダイヤモンドの生成は認められなかった。

黒鉛に埋め込まれた八面体ダイヤモンドは, 1800°Cで行なったAの実験では図3.24 aに示すように外観, 重量とも変化は認められなかった。2000°Cで行なったBの実験では, 重量変化(0.1mgまで測定できる天秤

を使用)は認められなかったが, 微分干渉顕微鏡により表面の一部に薄い成長層を確認することができた。一方, 2200°Cで行なった実験Cでは, 八面体ダイヤモンドは, 図24 bに示すように一見して大きく成長し重量で約70%増大した。色も無色透明から黒色不透明に変化し, 八面体の稜は天然ダイヤモンド特有の丸みを帯びたものからシャープなものに変化した。また, 表面は図3.25に示すように荒くて不規則なステップと無数の小さな穴で構成されていた。

内部構造を見るため, 互いに対向する稜を研磨し, 一对の平行な(110)断面を作った。図3.26は断面の反射微分干渉顕微鏡写真である。内部がもとの結晶, 外部が新たに成長した領域である(縦線は研磨傷)。両者の界面は比較的強固に結合されているが, 境界面及び成長領域には無数の小さな穴が認められる。図3.27はこれを透過顕微鏡で観察したものである。成長領域は透明な部分もあるが, 大半は不透明な数 μ m以下の微粒子が不規則に分散している。これが結晶を黒色不透明にさせている原因である。

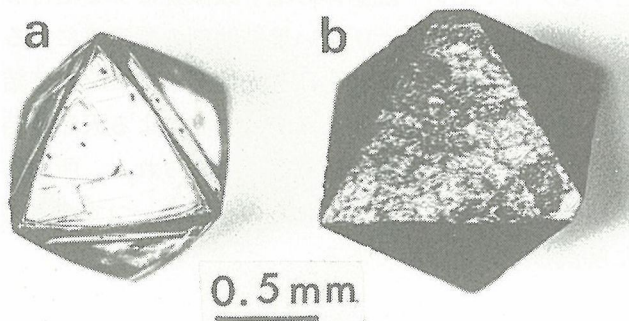


図3.24 黒鉛, 水と共存させた実験後の天然八面体ダイヤモンド結晶
a: 7.7GPa, 1800°C, b: 7.7GPa, 2200°C(実体顕微鏡写真)

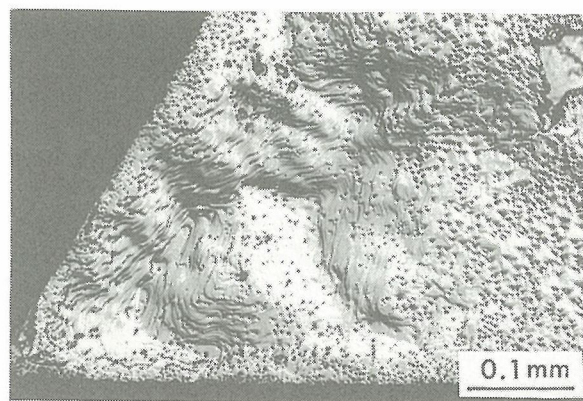


図3.25 7.7GPa, 2200°Cで黒鉛—水系から成長したダイヤモンドの(111)面の表面構造(反射微分干渉顕微鏡写真)

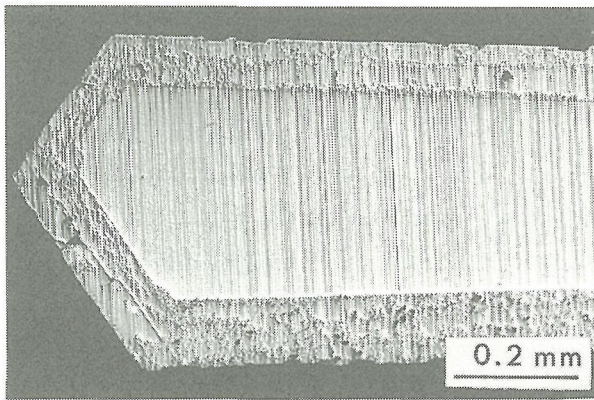


図3.26 7.7GPa, 2200°Cで黒鉛-水系から成長したダイヤモンドの(110)研磨面の表面(反射微分干渉顕微鏡写真)

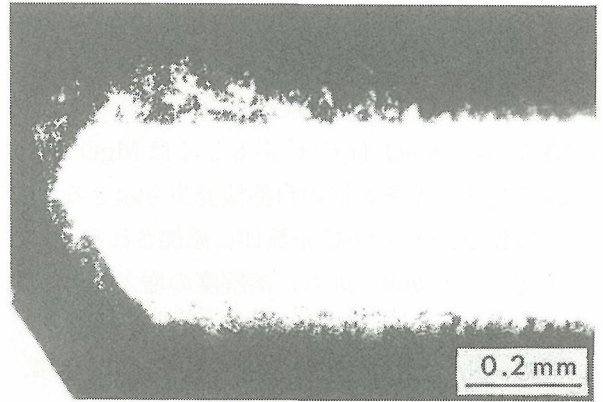


図3.27 図26の同一面の透過顕微鏡写真

回転結晶法によりこの結晶のX線回折パターンをとったところ、ダイヤモンドと共存して黒鉛のパターンが認められた。均質で幅の広いデバイリングで、黒鉛微粒子の集合体と言える。尚、(002)位置から算出された C_0 は $\sim 6.24\text{\AA}$ で、常圧黒鉛より約7%縮んだいわゆる“compressed graphite”と言われているものであった。これから、図3.27に見られる不透明粒子は黒鉛であり、また、図3.25, 26に見られる小さな穴も黒鉛に対応するものと言える。これらの黒鉛の微粒子は、成長中に包有物として結晶に取り込まれたものと考えられる。

実験の再現性をチェックするため、B、Cと同じ圧力温度条件でいくつかの追加実験を行った。Bと同じ7.7GPa, 2000°Cの条件で保持時間を60分に延長して実験を行ったところ、Bとほぼ同じ結果が得られた。また、Cと同じ7.7GPa, 2200°C保持時間20分の実験を2回行った。この場合も基本的にCと同じようにダイヤモンドの成長が見られた。ただ、重量増加はそれぞれ約8%、約14%と保持時間が長くなったにも拘わらず、いずれもCより少なかった。成長量に定量性が見られない原因の一つとして温度、圧力の再現精度が考えられる。例えば、電力制御による本実験の温度の再現精度は $\pm 50^\circ\text{C}$ 程度と推定される。また、実験に使用したTaカプセルは溶接していないので、揮発成分の H_2O は一部系外へ漏れ出ること考えられる。

尚、上記実験条件で H_2O を共存させないと、ダイヤモンド結晶は全く変化しないことは確かめられている。

3.4.4 考察と今後の課題

製缶法で作ったTaの二重カプセルを試料容器として使用することにより、固体圧媒体中で2000°C領域の H_2O 系の高圧実験を行うことができた。この方法は、 H_2

O系に限らず、広く揮発成分を含む系に適用できると考えられる。ただ、 H_2O の漏れについては実験前後の試料容器の重量変化で確認しておらず、再現性の問題も残されている。定量的な実験を行うには、より信頼性の高い密封試料容器を開発する必要がある。

本実験により、7.7GPa, 2200°Cの条件で、 H_2O -黒鉛系からダイヤモンドがエピタキシャル成長することが確かめられた。この結果は、 H_2O が上部マントルの主要な揮発性成分なので、天然ダイヤモンドの晶出に H_2O が関与している一つの根拠を与える。ただ、天然ダイヤモンドの生成条件を考えると、本実験の温度条件は非常に高い。生成温度をいかに低下させるかが今後の課題である。

溶液からの結晶成長や析出を考える場合、対象物質の溶解度(正確には過飽和度)が大きくなるにともない、成長も析出も起きない状態から、基板上への結晶成長が見られるようになり、更に、自然核発生による析出が見られるようになる。また、本実験のように、準安定相(黒鉛)を出発原料として安定相(ダイヤモンド)を析出させる場合は、溶液中の準安定相のケミカルポテンシャルは安定相のそれより常に大きいので、前者の溶解度は後者のそれより常に大きい。このため、前者の溶解度が一定量存在すれば、エネルギー的には前者から後者へ析出反応を進行させることができる。一方、黒鉛(炭素)は、溶液中に元素の形で存在するよりは、むしろ各種の分子種、イオン種として存在すると考えられる。どのような化学種で存在するかは、ダイヤモンドとして再析出する場合、速度論的な意味において重要となろう。いずれにしろ、ダイヤモンド生成にはどの分子種が効果的なのか、その溶解度を高めるにはどうすればよいか、析出温度低下のキーポイントと考えられる。

前述したように、本実験条件の7.7GPa, 2200°Cでは、黒鉛をCa(OH)₂やMg(OH)₂と共存させると、黒鉛は全てダイヤモンドに変換する。言い換えると、上記条件において、H₂O-C系流体ではダイヤモンドの成長しか起きないが、CaO-H₂O-C系もしくはMgO-H₂O-C系流体ではダイヤモンドの自然核発生も起きる。CaOもしくはMgOがH₂O-C系流体に添加されることにより、上記二つの効果、即ち、溶解度の増大と溶解状態の変化が起こったと考えることができる。天然ダイヤモンドも、Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺等アルカリ金属、アルカリ土類金属イオンを包有物として含み、その意味からもH₂Oにこれらイオン種を添加してその効果を明らかにすることは重要である。

一方、固体炭素(黒鉛)と共存するC-O-H系流体組成は酸素分圧に大きく依存する。このため、酸素分圧を制御することにより、流体中の(炭素を含む)分子種と濃度を制御することができる。炭素と共存するC-O-H系流体の熱力学的平衡組成は、圧力、温度、酸素分圧をパラメータにして計算で求めることができる。ただ、計算で使用する各分子種のP-V-Tデータは一般に、0.1GPa, 1000°C領域で得られたものである。これを本実験のような高压高温条件まで適用することは定量的には無理があるが、定性的な議論ならできよう。

Taylorらがこの目的に開発したGFLUIDという熱力学的計算プログラム⁹⁾によれば、7.7GPa, 2200°Cの圧力、温度条件でH₂Oが黒鉛と共存すると、流体の組成はmol%でH₂O=93.4, CO₂=1.9, CO=0.5, H₂=2.8, CH₄=1.3と計算される。即ち、黒鉛はH₂OにCO₂,

CH₄, COの分子種の形で溶解し、その結果、炭素濃度は流体全体に対し2.5wt%と計算される。また、温度が低下すると炭素濃度は極端に減少する。

H₂O-C系流体はある圧力、温度条件で固有の酸素分圧をもつ。例えば、本実験条件の7.7GPa, 2200°Cでは、酸素分圧P_{O₂}(bar)は、-log(P_{O₂})=1.2と計算される。この酸素分圧では、C-H-O系流体の組成はほとんどがH₂Oであり、炭素濃度は最小である。ところがこれよりも低い酸素分圧では炭素(黒鉛)はCH₄を分子種としてその溶解度を増し、また高い酸素分圧ではCO₂を分子種としてその溶解度を増す。即ち、H₂Oそのものには炭素はほとんど溶解しないが、酸素分圧を上下させることにより炭素の溶解度は増大し分子種も変化する。この効果を見るために、酸素分圧を制御したH₂O-Cの実験を行うことは、上記問題を解決するために重要と考える。

参考文献

- 1) M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, *J. Cryst. Growth*, 104 (1990) 578.
- 2) M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, *Japan. J. Appl. Phys.*, 29 (1990) L1172.
- 3) E. G. Ehlers, in 'The Interpretation of Geological Phase Diagrams', Freeman, San Francisco (1972) P. 163.
- 4) H. Kanda, S. Yamaoka, N. Setaka and H. Komatsu, *J. Cryst. Growth*, 38 (1977) 1-7.
- 5) S. Yamaoka, M. Akaishi, H. Kanda and T. Osawa, *J. Cryst. Growth*, 125 (1992) 375-377.
- 6) W. R. Taylor, in: *Stable Isotopes and Fluid Processes in Mineralization*, Univ. Western Australia, Publ. No. 23, Eds. H. K. Herbert and S. E. Ho (1990) p. 333.

4. cBN の超高压合成に関する研究

4.1 反応焼結による透光性 cBN 焼結体の合成

4.1.1 緒言

約30年以上前に、G. E.社の Bundy & Wentorf によって、高温高压条件下で、hBN は触媒なしに cBN に直接変換可能であることが報告された¹⁾。その後、hBN^{2,4)}、pBN (pyrolytic BN)^{3,5)} および rBN (rhombohedral BN)⁶⁾ などの低圧相 BN から cBN への直接変換反応を利用した反応焼結法により、cBN 焼結体が合成可能であることが報告されている。焼結体合成に必要なとされる圧力、温度条件は出発物質によって著しく異なる²⁻⁶⁾。また、酸化雰囲気や水分は、機械的性質に優れた cBN 焼結体合成を目的とする場合、望ましくないことが明らかになっている^{3,4)}。

直接変換反応を利用した既存の cBN 焼結体の中で、わずかな透光性を有する、濃灰色の焼結体が報告されている^{2,4)}。これらの報告では、出発物質として、0.05 μm の微粒で低結晶性 ($d_{002} = 0.3337$, $L_c(002) = 20\text{nm}$) の hBN 粉末を使用しているが、出発物質の詳細は不明である。しかしながら、透光性 cBN 焼結体が合成できれば、高純度でかつ優れた機械的性質を有するものと考えられる。このような視点から、透光性 cBN 焼結体の合成研究は、学術的に重要であるとともに次世代工具材料開発等の応用面からも必要・不可欠な研究であると考えられる。

透光性 cBN 焼結体の合成研究が基礎的にも応用面からも重要な研究であること、および第2章に記載のように、試料の沈み込み防止の手段の一つとして、配置した hBN が cBN に変換していたこと等の理由から、この研究に着手し、透光性 cBN 焼結体を合成することができた⁷⁾。この結果およびその後の研究結果について記述する。

4.1.2 実験方法

市販の hBN 焼結体 (電気化学製, type N-1) を購入し、出発物質に用いた。これらの焼結体は、 $d_{002} = 0.3327\text{nm}$, $L_c(002) > 100\text{nm}$ と高結晶性の hBN である。しかしながら、これらの焼結体は、酸素分析の結果 (Leco Co., type TC-136) 0.3wt % と比較的大量の酸素を含有している。酸素含有量を低減するため、真空中1650°Cで処理後、窒素気流中2100°Cの条件で2

時間処理した。脱酸素処理後の酸素含有量は 0.06~0.07wt % に低下したが、hBN の結晶性には顕著な変化は認められなかった。脱酸素処理した hBN を図 4.1 に示す試料構成を用い、cBN の熱力学的に安定な 6.5~7.7GPa, 2000~2150°C の条件で30分間処理した。圧力、温度測定やこれらの制御方法は第3章に記載の方法と全く同じである。高温高压処理後の試料に密着した Ta カプセルを除去するため、フッ化水素酸に少量の硝酸を加えた混酸で回収試料を処理した。処理後の試料はダイヤモンドホイールで研削・平行平面化した。また、必要に応じて、焼結体を研磨して、硬さ測定等の試料とした。焼結体を研削または研磨後、X線回折計、光学顕微鏡、EDX 付き SEM, IR 分光光度計、ピッカース硬度計 (Normal load: 49N) を用いて調べた。焼結体の耐熱性を評価するため、hBN ルツボに焼結体を入れて、真空中 ($1 \sim 1.8 \times 10^{-3}\text{Pa}$), 1300~1400°C の条件で加熱処理した。処理後の焼結体は光学顕微鏡, SEM および X線回折計を用いて調べ、それらの耐熱性を評価した。

4.1.3 実験結果と討論

hBN から cBN への変換挙動は試料の X線回折図形を測定して調べた。6.5GPa, 2150°C で30分間処理した試料は、cBN に完全に交換していたが、不透明で、その色は乳白色であった。さらに高压の7および7.7GPa の条件で、2150°C まで加熱し、30分間保持して透光性焼結体の合成を試みた。両試料とも完全に cBN に変換

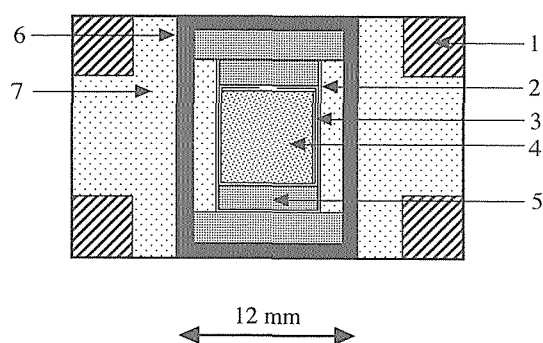


図4.1 cBN 焼結体合成用試料構成の試料周辺部拡大図
1: スチールリング, 2: Ta 箔, 3: Ta カプセル, 4: hBN, 5: NaCl-20 wt % ZrO₂, 6: 黒鉛ヒーター, 7: NaCl-10 wt % ZrO₂

するとともに透光性であった。しかしながら、7.7GPaの条件で得られた試料は、7 GPaのそれと比較し、より透光性であった。さらに低温の2000°C、7.7GPaの条件で合成した試料は透光性にはならなかった。

上記のように、脱酸素処理した高結晶性のhBNを出発物質に用い、2150°C、7 GPaおよび7.7GPaの条件で30分間処理した試料は、いずれも透光性焼結体であった。典型的な例として、7.7GPa、2150°Cの条件で30分間処理し、合成した透光性cBN焼結体のキャラクターゼーションの結果を以下に記載する。

前記記載の方法でTa箔を除去し、焼結体をダイヤモンドホイールで研削・平行平面化した。その後、焼結体を2~4 μmのダイヤモンドペーストを用い、研磨機で研磨した。焼結体の色は薄い緑色であった。アルキメデス法で嵩密度を測定したところ3.48g・cm⁻³であった。この値は、cBNの理論密度とほぼ同等である。0.7mmの厚さの両面研磨したcBN焼結体の透過光写真およびIRスペクトルを図4.2および図4.3に各々示す。これらの図に示すように、焼結体を通してははっきりと文字を読むことができること、そしてIRスペクトルは単結晶のそれ⁸⁾とほとんど同等であることが明らかとな

った。

焼結体の微構造を調べるため、破面および研磨面をEDX付きSEMを用いて観察した。EDXで焼結体の不純物分析を行った結果、カプセルに用いたTaも圧力媒体に用いたNaCl/ZrO₂も全く検出できなかった。焼結体破面の典型的な微構造を図4.4に示す。この図から明らかなように、異常粒成長は全く認められない均質な焼結体であり、粒界ははっきりしないが、その破壊形態は粒内破壊を主体としたものである。さらに高倍率で組織観察を試みたが、粒子径を測定することは難しかった。粒子径を測定するために、熔融NaOHに1分間焼結体を浸漬し、焼結体をエッチングした。エッチング後の焼結体表面を観察した結果、粒子径が2~5 μmの範囲にあることが明らかとなった。

透光性cBN焼結体のビッカース硬度を比較的高荷重の49Nで測定した。その結果、図4.5に示すように、明瞭な圧痕を得ることができた。5個の圧痕の対角線を測定し、求めたビッカース硬さは50GPaであった。この値は、単結晶cBNのそれとほとんど同等であった⁸⁾。

高純度、透光性cBN焼結体の耐熱性がどの程度であ

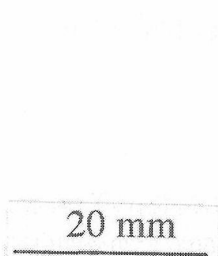


図4.2 7.7GPa、2150°C、30分間の条件で合成した透光性cBN焼結体の透過光写真。

厚さ0.7mmの焼結体を通して、文字を明確に読み取ることが可能。

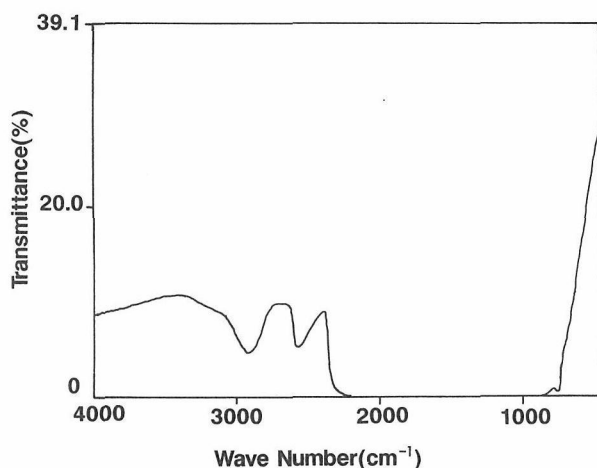


図4.3 透光性cBN焼結体のIRスペクトル

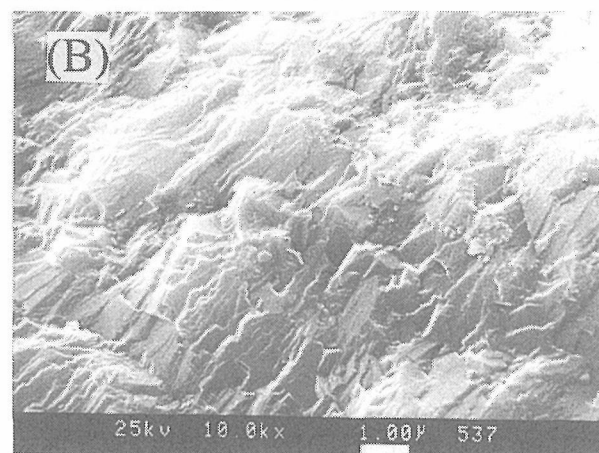
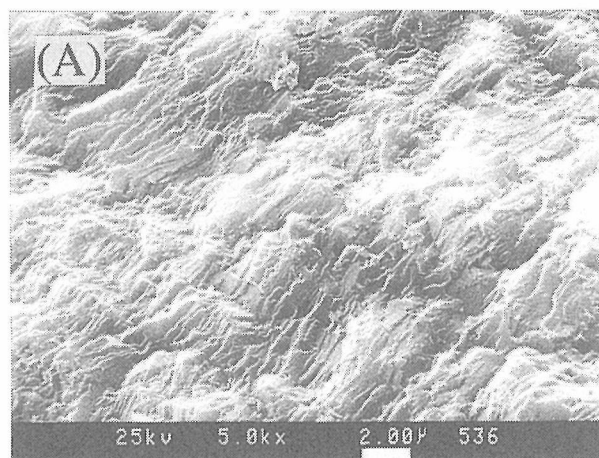


図4.4 透光性cBN焼結体破面のSEM像
(A)二次電子像 (B)Aの部分の拡大像

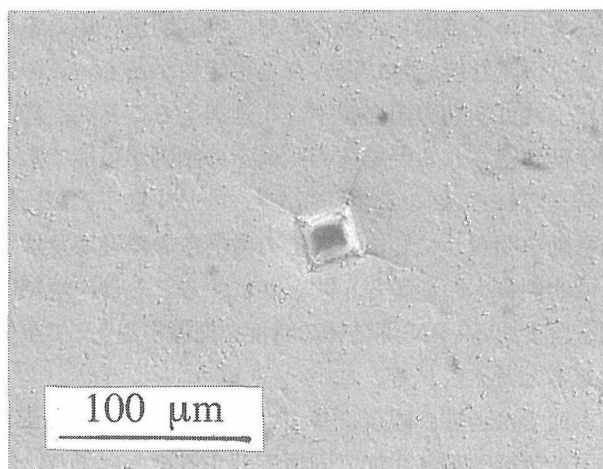


図4.5 焼結体研磨面上のピッカース圧痕の微分干渉顕微鏡写真
荷重：49N

るかたいへん興味深い。焼結体の耐熱性を評価するため、高周波加熱炉を用い焼結体を真空中、1300°Cおよび1400°Cの条件で1時間処理した。図4.6(A)に示すX線回折図形から明らかなように、1300°C処理後の焼結体には全くhBNの生成は認められなかった。熱処理によるクラックの焼結体への導入を調べるため、焼結体表面を光学顕微鏡観察した。全くクラックは表面に認められなかった。

上記のように、1300°Cの条件で1時間熱処理したが、hBNもクラックも全く認められなかった。そこで、1300°C

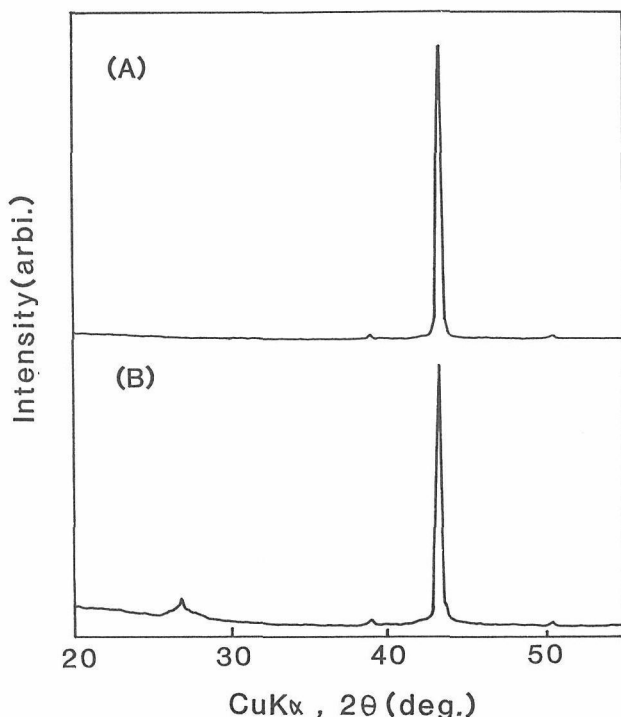


図4.6 熱処理後の焼結体のX線回折図形
(A)1300°C, 1時間, 真空中処理 (B)1300°C, 1400°C各1時間真空中処理

処理試料をさらに高温の1400°Cの条件で1時間処理した。処理後の焼結体のX線回折図形を図4.6(B)に示す。少量のhBNの生成は認められるが、焼結体表面にはいかなるクラックも観察できなかった。これらの結果から、透光性cBN焼結体は特に耐クラック性に優れた性質を持っていることが明らかとなった。

透光性cBN焼結体はたいへん優れた性質を有している。そこでより現実的な評価をするため、これらの焼結体を切削工具に加工し、Co含有量の多いWC-24wt%Co超硬合金丸棒を被削材に用い、切削テストを行った。その結果、耐溶着性等、市販の工具には見られない特徴が認められた⁹⁾。

透光性cBN焼結体は高硬度かつ耐熱性に優れた材料であり、切削工具としても他の工具にない特徴を持っている。しかしながら、焼結体の合成条件は、7.7GPa、2150°Cと厳しい圧力・温度条件である。この合成条件を低減するため、出発物質に種々の添加物を加え高温高圧処理し、透光性焼結体の合成を試みた。少量の塩酸をhBNに添加することにより、比較的マイルドな合成条件、6.5GPa、1900°Cで透光性cBN焼結体を合成できることが明らかとなった¹⁰⁾。これらの焼結体は無色かつ透明で、光の透過率は前記無添加のhBNを出発物質にしたものよりも優れている。しかし、焼結体の硬さは、40GPaと無添加のそれの50GPaよりも低い値であった。

4.1.4 結論

出発物質に脱酸素処理した高結晶性hBNを用い、7.7GPa、2150°Cで30分間処理した結果、ピッカース硬さ50GPa、粒径2～5μmの均質な透光性cBN焼結体が合成できることが明らかとなった。

これらの焼結体を真空中(1～1.8×10⁻³Pa)、1300°Cおよび1400°Cの条件で各々1時間処理して耐熱性を評価した。その結果、わずかなhBNの生成が焼結体に認められたが、焼結体へのクラックの導入は全く認められなかった。本焼結体はたいへん耐クラック性に優れた性質を有することが明らかとなった。

焼結体の特性を評価するため切削工具に加工し切削テストを行った結果、他の工具にない特徴を持っていることが明らかとなった。

hBNに少量の塩酸を添加し透光性焼結体を合成した結果、無添加のそれに比較し、かなり低圧の6.5GPa、1900°Cの条件で透光性焼結体が合成可能であることが明らかとなった。これらの焼結体は透光性に優れているが、その硬さは40GPaと無添加のそれの50GPaより

も低い値であった。

透光性 cBN 焼結体の粒子径の制御, 電子顕微鏡レベルでの焼結体の微細構造観察, cBN 粒子間の結合形態観察, 焼結体中の直接結合の割合の定量または半定量的評価法の確立, 合成条件の低減化などが残された今後の課題である。

参考文献

- 1) F. P. Bundy and R. H. Wentorf, Jr., J. Chem. Phys., 38 (1963) 1144.
- 2) M. Wakatsuki, K. Ichinose and T. Aoki, Mater. Res. Bull., 7 (1972) 999.
- 3) F. R. Corrigan and F. P. Bundy, J. Chem. Phys., 63 (1975) 3812.
- 4) K. Ichinose, M. Wakatsuki, T. Aoki and Y. Maeda, Proceedings of the 4th International Conference on High Pressure, Edited by J. Osugi, Physico-chemical Society of Japan, Kyoto, (1974) pp. 436.
- 5) F. R. Corrigan, High Pressure Science and Technology, vol. 1, Edited by K. D. Timmerhaus and M. S. Barber, Plenum, New York, (1979) pp. 994.
- 6) A. Onodera et al., J. Mater. Sci., 25 (1990) 4279.
- 7) M. Akaishi et al., J. Mater. Sci. Lett., 12 (1993) 1883.
- 8) R. C. DeVries, GE Research and Development Center Report 72-CRD-178, June, 1972.
- 9) 山岡信夫, 赤石 實, 植田文洋, ニューダイヤモンド, 7 (1991) 28
- 10) H. Sei, M. Akaishi and S. Yamaoka, Diamond and Related Mater., 2 (1993) 1160.

4.2 cBN 粉末を出発原料とした cBN 焼結体の合成

4.2.1 はじめに

前節で述べたように, 高純度 hBN を出発物質とする反応焼結法により均質, 緻密で透光性を有する cBN 焼結体の合成が報告されている^{1,2,3)}。8 GPa, 2100°C 領域におけるこの焼結は hBN-cBN 転移を経由しており, 焼結助剤を必要としないことが従来までの cBN 焼結プロセスと異なっている。得られた焼結体は従来品と比較して高純度であり, このために優れた耐熱性や耐摩耗性を有していると考えられるが, 一方, このような反応焼結プロセスでは最終的に得られる焼結体の微構造等の制御は容易ではない。hBN から cBN への変換は 8 万気圧領域において 1400°C 付近から進行し, 1900°C 付近でほぼ完了していることが, 4.4 節で述べる別の実験^{4,5)}から明らかであるが, 焼結体試料が透光性を呈するのは 2150°C 程度の温度を必要とする。このことは hBN から変換した cBN 粒子の緻密化が 8 万気圧領域では 2150°C において著しく進行していることを示唆している。そこでこの P-T 条件において出発物質として cBN

粒子を用いて焼結した場合でも, 焼結助剤を用いることなく緻密な焼結体を得られる可能性がある。この方法によれば初期の出発粒子径を選択することで, 構成粒子径等得られる焼結体の微構造の制御が可能であると考えられる。異なる粒子径をもつ cBN 粒子の高圧焼結挙動を明らかにし, 更にその微構造の差違が及ぼす機械的性質への影響等を明らかにすることは, 焼結助剤を含まない cBN 焼結体の特性を把握するうえで重要であると考えられる。

本節では上述の観点に基づいて, 種々の粒径の cBN 粒子を焼結助剤無添加で固相焼結することにより, 粒子径の異なる cBN 焼結体を合成した結果について述べる。合成に際して焼結温度を変化させて, 粒子径の差違が及ぼす最適な焼結条件への影響, 或いはその特性などに着目した。合成した焼結体は, 微構造の組織観察, 密度, 硬度, 靱性等の測定により評価し, 更に一部の試料について切削試験を行い, その耐摩耗性を評価した。

4.2.2 実験

cBN 出発試料には昭和電工製 SBNT 粉末を使用した。初期粒子径は 0.5-1.2, 0.5-2, 2-4, 4-8, 8-12 μm の 5 種類であり, それぞれ初期の表面吸着水の除去を意図して真空中 ($3 \times 10^{-3}\text{Pa}$), 1000°C で 2 時間熱処理を施した。試料は肉厚約 200 μm のタンタルカプセルに封入した後, ベルト型高圧装置 FB30H により 7.7 GPa, 1500-2500°C で 10 分間処理した。高圧焼結の試料構成の概略を図 4.7 に示す⁶⁾。焼結温度は, 2200°C 付近まで W-Re (5-26wt%) 熱電対により校正した投入電力と温度の関係を, 高温まで外挿して推定した。回収した試料は約 $7\phi \times 1\text{mm}$ の円盤状であり, タンタルカプセルをフッ硝酸混液により溶解除去した後, 研削, 研磨による鏡面仕上げを行った。更に X 線回折, アル

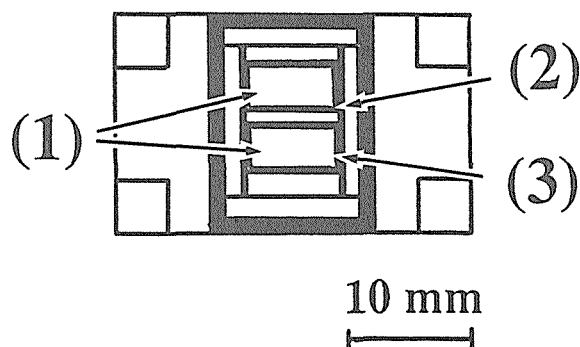


図4.7 高温高圧焼結用試料構成

(1): 試料 (2): 試料充填用 Ta カプセル (3): NaCl-20 Wt % ZrO₂ 圧力媒体

キメデス法による嵩比重の測定(4塩化炭素溶媒), 硬度(ビッカース硬度: Hv) 測定, ビッカース微小亀裂測定法による靱性の評価, 並びに SEM 観察を行った。硬度測定は, 2~20kgf 迄の試験荷重で行い, 5 kgf 迄の荷重では5点, それ以上では3点の硬度試験の結果の平均より評価した。また一部の試料は研磨により刃先形状に加工して WC-Co 合金の切削試験を行い, その耐摩耗性を評価した。

4.2.3 結 果

合成した cBN 焼結体の研磨後の透過光による観察例を図4.8に示す。後述するように焼結温度や初期粒子径に依存するが, 厚さ 1 mm 前後の試料は図のように透光性の多結晶体となった。尚, 図中の左上の直径が若干大きめの試料は, hBN からの反応焼結法により合成したものである。図に見られるバルク試料による X線回折では何れの粒径の試料も cBN 単相であった。

7.7GPa, 2350°Cで合成した, 種々の粒径の cBN 焼結体のビッカース硬度の荷重依存性を図4.9に示す。図より明らかなように測定硬度には顕著な荷重依存性が見られ, それぞれの試料は試験荷重49N (5 kgf) 以上でほぼ一定の硬度に収れんする傾向が見られた。そこで本研究では試験荷重49N 以上での値をもってそれぞれの合成試料の硬度とした。焼結温度2350°Cで合成した焼結体の硬度は初期粒子径が2-4 μm の試料がもっとも高い値を示し, 8-12μm の試料が低い値を示している。

図4.10及び図4.11に合成した cBN 焼結体の焼結温度とビッカース硬度, 並びに相対密度の関係を示す。図4.10で明らかなように, 多結晶体の硬度は焼結温度が2400°C付近より急激に減少している。初期粒子径の差違に着目すると, 粒径が小さい試料程硬度の低下が

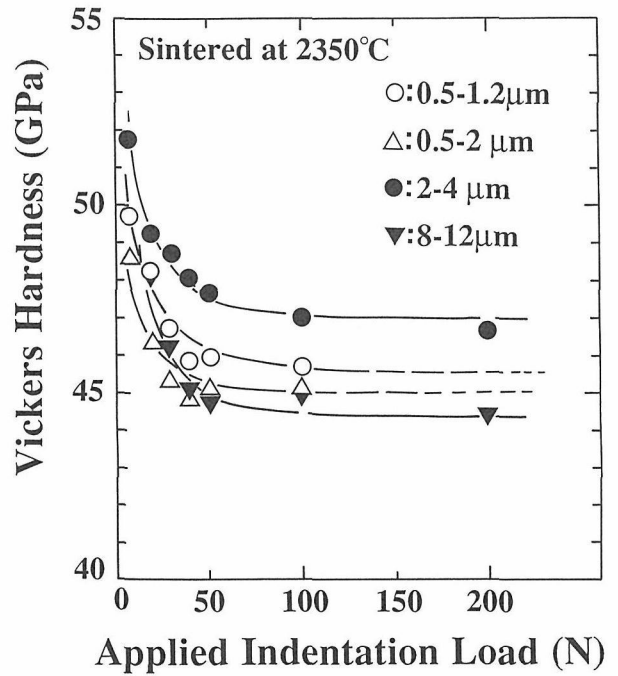


図4.9 種々の粒径の cBN 焼結体のビッカース硬度の荷重依存性
焼結条件: 7.7GPa, 2350°C, 10min

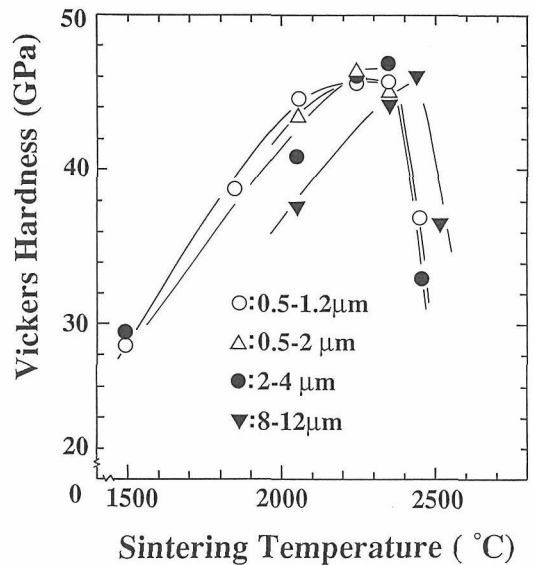


図4.10 7.7GPa で焼結した種々の粒径の cBN 焼結体のビッカース硬度と焼結温度の関係

低温側から見られる傾向がある。それぞれの粒径の試料における硬度の最大値は46GPa 程度であり, 報告されている単結晶による値と同等である⁷⁾。図4.11に示すように試料の相対密度は焼結温度2200°C付近で99.5%程度を示す。一方2500°C付近で焼結した際は硬度の場合ほどではないが密度の若干の低下が見られている。

図4.12に焼結体のビッカース圧子押し込み後の圧痕を, 表面反射光とともに試料背面からの透過光により

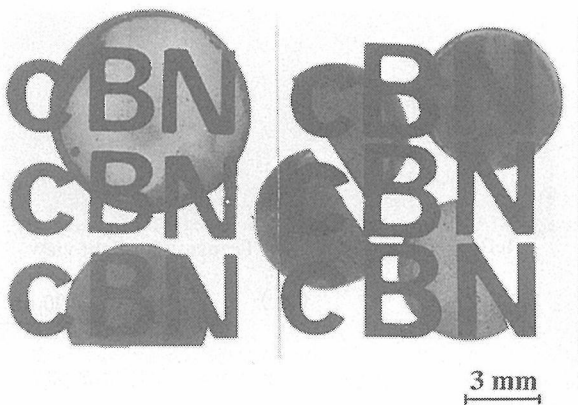


図4.8 合成した cBN 焼結体の透過光写真
左上: hBN からの反応焼結, その他: cBN 粒子からの直接焼結

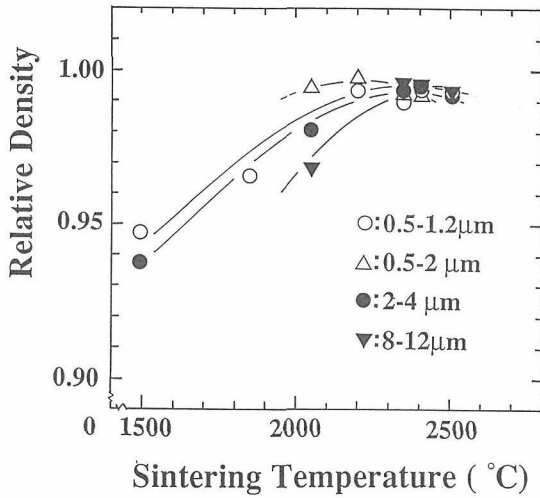
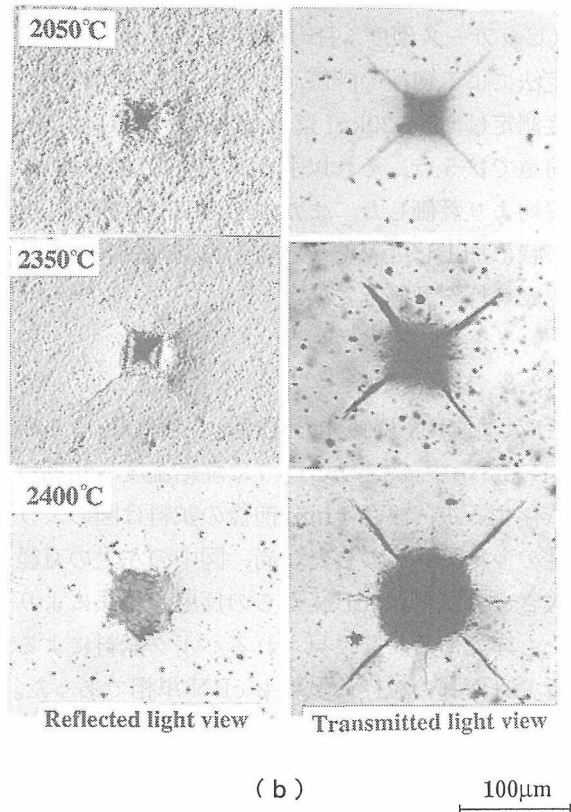
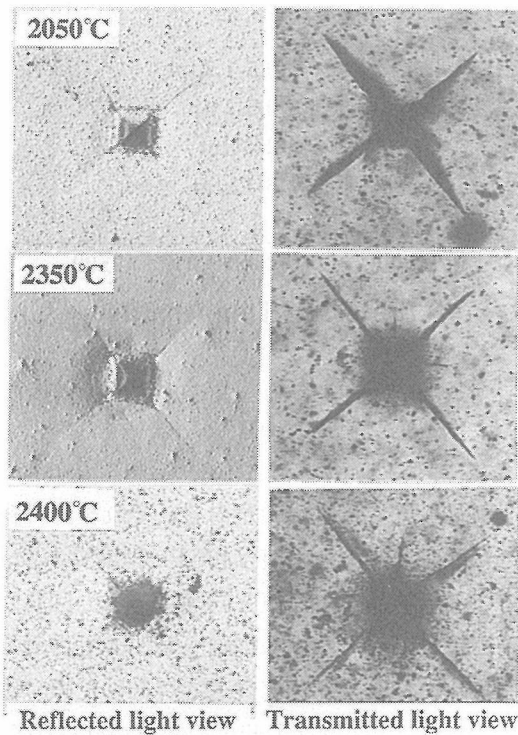


図4.11 7.7GPaで焼結した種々の粒径のcBN焼結体の相対密度と焼結温度の関係

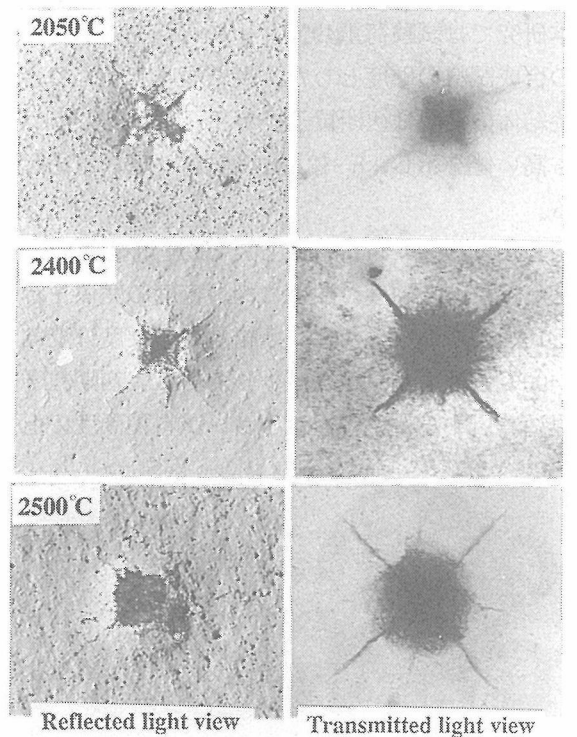
観察した例を示す。同図(a)及び(b)はそれぞれ初期粒子径0.5-2µmと2-4µmの試料であるが、焼結温度2400°Cの試料は試験荷重10kgfにおいて試料表面が剝離あるいは陥没した。これに対して(c)に示す初期粒子径8-12µmの試料は焼結温度2500°Cの場合に試料表面の陥没が見られた。図4.10に示した硬度の値は試料が陥没を起こす手前の試験荷重により測定しているが、図4.10の硬度の著しい低下はこれらの陥没としても反映されている。尚、それぞれの粒径の試料は焼結温度2050°C程度から透光性を示す。図4.12に示した試料の



(b)



(a)



(c)

図4.12 ビッカース硬度測定のためのダイヤモンド圧子痕(荷重98N) 図右側：表面反射光写真、図左側：透過光写真。図中左上に焼結温度を示す (a)出発試料粒径0.5~2µm (b)同2~4µm、(c)同8~12µm

厚さは0.6~0.8mm程度であるが、焼結温度2050°Cの試料では粒径の増大に伴い試料の透光性が劣ることがうかがえる。定性的ながら、粒径の大きな試料の透光性を向上させるには高温で焼結する必要がある。この傾向は図4.11に示した相対密度の関係とも対応しており、粒径の粗い試料の方が緻密化に必要な焼結温度が高温側にあることを示している。

図4.12の例からも明らかであるが、ビッカース圧子のピラミッドの圧痕から対角に伝播する4本の明瞭な亀裂が観察される。ビッカース圧子押し込みにおいて観察されるこの亀裂長 C_0 を測定することにより試験片の破壊靱性を評価する試みが古くからなされており、Indentation Microfracture (IM) 法として特に小型試験片の為の評価に用いられている⁸⁾。この方法では亀裂長の正確な測定が本質的に重要であるが、本研究で得られた試料は透光性を示すため、透過光による観察を併用することにより亀裂長の正確な測定が行える。

IM 法では試料中に伝播する亀裂の形態が Palmqvist 型⁹⁾と median/radial 型¹⁰⁾に分類されている。両者の識別は試験荷重を変化させて亀裂長さ C_0 と荷重 P の関係を得ることにより、この関係が各々の実験式にどれほど適応するかにより間接的ながら判断できる¹⁰⁾。本研究で得られた試料は試験荷重30N程度以上の領域において median/radial 型の亀裂が伝播していると判断できる。この場合 K_{Ic} は E , H_v をそれぞれ試料のヤング率とビッカース硬度として P と C_0 より次の関係で与えられる。

$$K_{Ic} = A(E/H_v)^{1/2}P/C_0^{3/2} \quad (1)$$

JIS1607に準拠すると $A=0.018$ となる。

焼結温度2050°Cの時の C_0 と P の関係を図4.13に示す。

試料のヤング率が不明であるため、図4.13の直線の傾きから求まる $P/C_0^{3/2}$ を本研究で得た一連の試料の K_{Ic} の比較の尺度として用いた。(1)式より $P/C_0^{3/2}$ と K_{Ic} は比例関係にある。 E と H_v は試料毎に異なるが、同一組成の試料同士を比較しており、両者の比 $(E/H_v)^{1/2}$ の変動による K_{Ic} 値への寄与は少ないと考えられる。それぞれの粒径の試料の $P/C_0^{3/2}$ と焼結温度との関係を図4.14に示す。尚、1500°Cで焼結した試料は透光性を示さないため C_0 は表面反射光により測定した。

図4.14より明らかなように、多結晶体の靱性は焼結温度2100~2300°Cの時それぞれの粒径でほぼ一定であるが、これ以上の温度では著しい低下が見られる。これは図4.10, 4.12等で示したビッカース硬度の低下や表面の剝離や陥没を呈する圧痕の発生に対応しており、

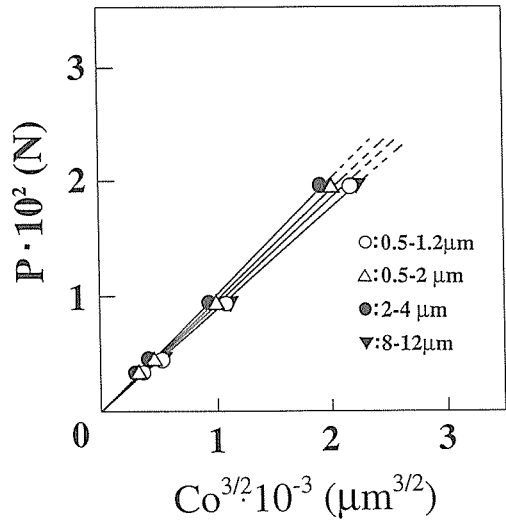


図4.13 ビッカース圧子押し込みによる、種々の粒径のcBN焼結体中の亀裂長と試験荷重の関係。焼結条件：7.7 GPa, 2050°C, 10min.

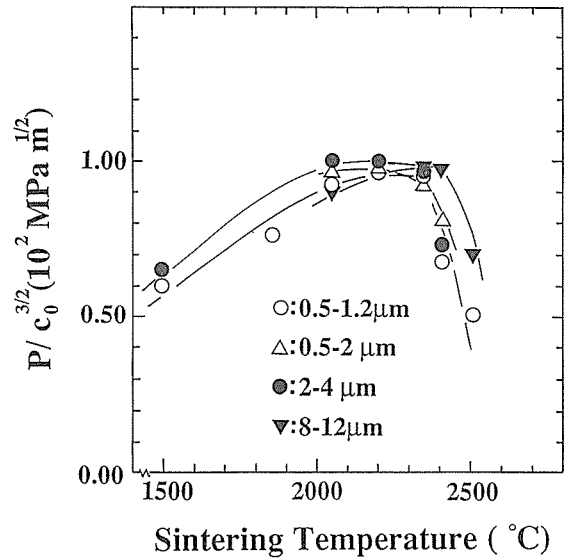
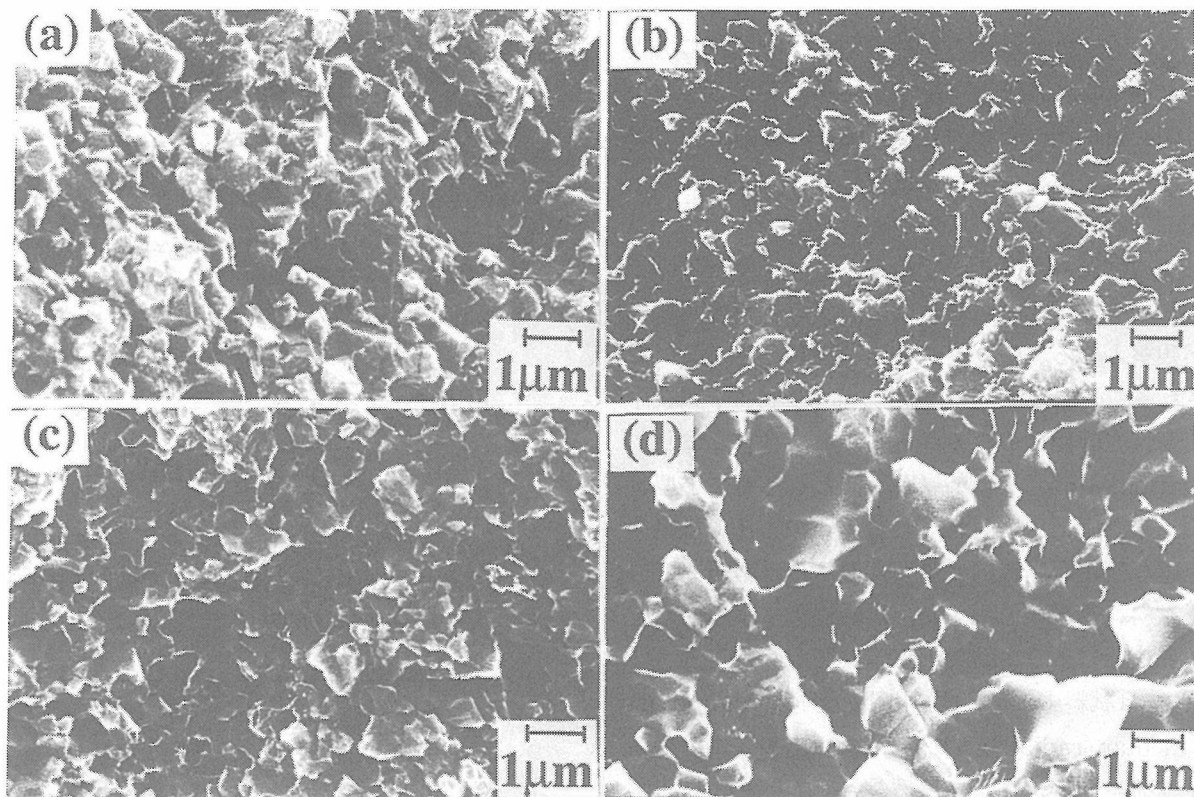


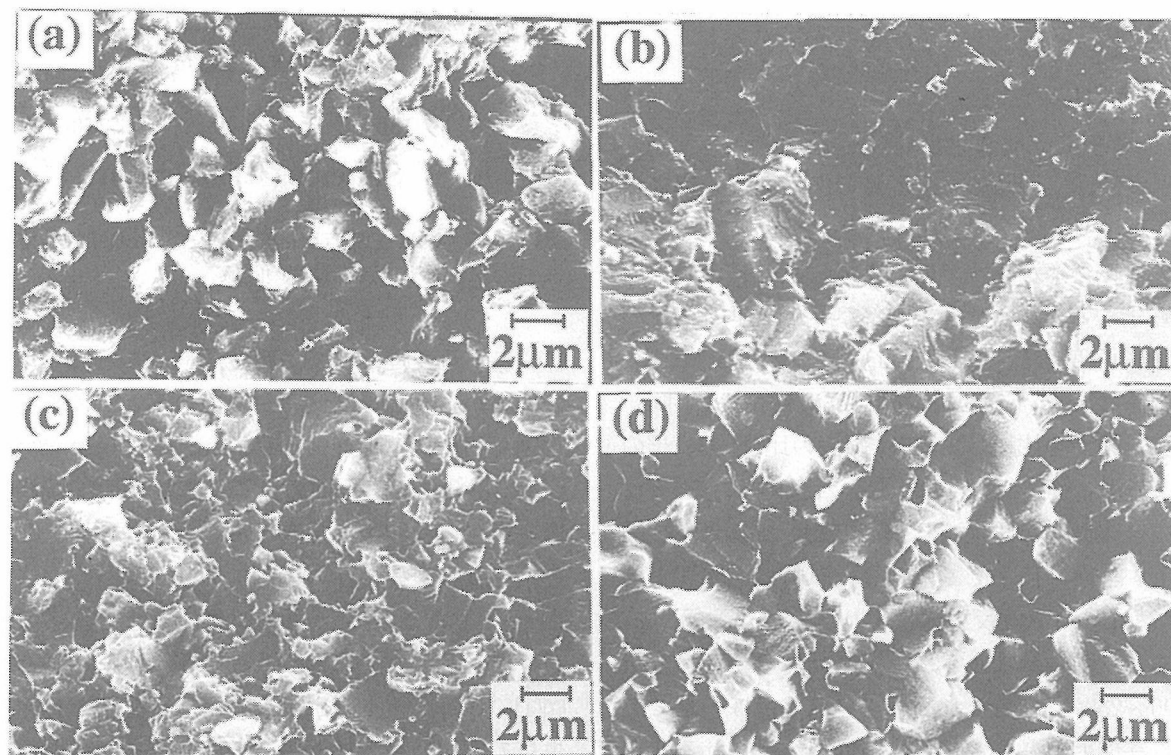
図4.14 7.7GPaで焼結した種々の粒径のcBN焼結体の $P/C_0^{3/2}$ と焼結温度の関係

粒径による差違としては粗粒試料 (8-12 μ m) の靱性の低下がより高温側で生じていると云える。

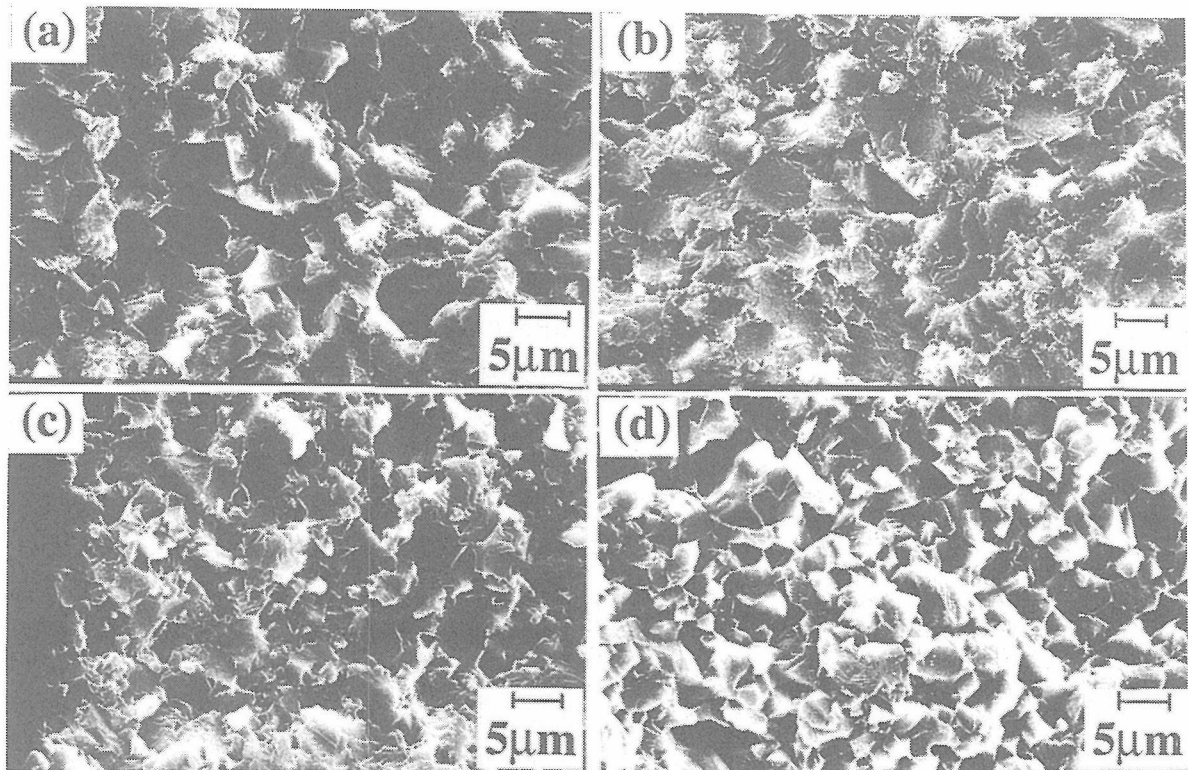
図4.15に初期粒径0.5-1.2 μ m, 2-4 μ m及び8-12 μ mの焼結体の破断面のSEM写真を示す。焼結温度が低い場合には明瞭な粒界破壊を示し(同図(1)-(3)のa), 焼結温度の上昇に伴い粒内での破断が多くなる(同図(1)-(3)のb, c)。しかし更に温度が上昇すると微粒試料では明らかな粒成長に伴う粒子の粗大化が見られ(同図(1)のd), 2-4 μ m及び8-12 μ m試料では粗大化は生じていないが、加圧時に一部微細化されたと思われる粒子からの成長が認められる(同図(2)-(3)のd)。これらの粒成長が高温側で焼結した試料の大幅な硬度や



(1)



(2)



(3)

図4.15 試料の破断面のSEM写真

- (1): 出発試料粒径 $0.5\sim 1.2\mu\text{m}$ 焼結温度(a): 1850°C (b): 2050°C (c): 2350°C (d): 2400°C
 (2): 出発試料粒径 $2\sim 4\mu\text{m}$ 焼結温度(a): 1500°C (b): 2050°C (c): 2350°C (d): 2400°C
 (3): 出発試料粒径 $8\sim 12\mu\text{m}$ 焼結温度(a): 2050°C (b): 2350°C (c): 2400°C (d): 2500°C

靱性の低下をもたらしているようであるが、その際の焼結温度は粗粒であるほど高温側にある。粒径ごとの組織の違いとしては、微粒試料の場合($0.5\sim 1.2\mu\text{m}$)には粒成長を起こす直前で焼結しているにも関わらず、破断面には粒内破断と見られる組織と併に依然として多くの粒界破断面が見られている(同図(1)のc)。粒径の増大とともに粒内破断が優勢になるようであるが、粒成長を抑えて強固な粒間結合組織を形成するための焼結温度条件の設定は微粒系試料ほど厳しいことがうかがえる。

図4.14において高い靱性を示す試料の組織はSEM観察によると粒内破壊を基調としており、このような条件で焼結された試料の靱性は粒子径の差によらずほぼ一定であった。このことは等軸晶系であるcBN粒子は熱膨張異方性を示さないため粒径に依存した残留熱応力の影響が小さく、靱性に及ぼす粒径の影響が小さいことを反映していると考えられる。一方、微粒系と

粗粒系試料を比較すると、微粒系の方が内在であるであろう欠陥の寸法が小さく、また構成粒子の劈開に起因する破断の影響を受けにくいと考えられる。このため緻密に焼結していれば機械的強度は微粒系試料の方が優れていることになるが、上述したように微粒系試料で強固な粒間結合を形成するのは容易ではない。焼結組織の評価として今回は試料表面に伝播した亀裂長を靱性と結びつけたが、今後更に粒子間結合強度の評価基準を確立し、粒径に依存した機械的性質を曲げ強度や圧縮強度等により評価することが重要である。

図4.16に本研究で得られた試料の切削試験の結果を示す。被削材はWC-24wt% Co合金であり、乾式で研削を行った。用いた試料の焼結条件、並びに切削条件等は図脚注に示している。図より本研究で得られた焼結体試料は以前に報告されたhBNからの反応焼結により得られたcBN焼結体^{2,3)}と同程度の耐摩耗性を示している。切削試験後の刃先表面の観察から反応焼結試料

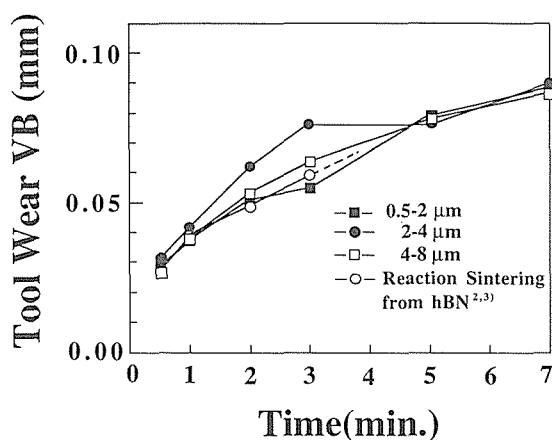


図4.16 切削時間と逃げ面摩耗幅 (VB) の関係
 焼結条件：0.5～2 μm 及び 2～4 μm 試料；7.7GPa，2050°C，10min
 4～8 μm 試料；7.7GPa，2350°C，10min
 被削材：WC-24wt % Co 超硬合金 (三菱マテリアル製 GTi50S)
 切削条件：切削速度10mm/min，切り込み0.2mm，送り0.1mm/rev，切削油なし

は被削材への耐溶着性に優れている点が見い出されているが、今回の試料にも同様の傾向が見られている。一方、試料の粒子径の影響として刃先の摩耗特性に差違は見られないが、切削後の観察から0.5-2 μm の試料が僅かながら被削材の表面粗さが少ない。このことは刃先を構成する粒子径が小さい方が、刃先粒子の脱落等による被削材の加工表面粗さへの影響が小さいことを示している可能性がある。

今回行った切削試験は反応焼結による cBN 焼結体との特性の差違を把握することに主眼をおいたが、切削工具として位置づける場合には被削材の選択や、切削条件の選定など多くの検討すべき点がある。また、今回切削試験を行った試料はこれまで述べてきた中で、硬度、靱性ともに最高値を持つ試料を与える焼結条件よりも若干低い温度で焼結されたものである。この点においても、現在得られる最適な焼結条件下で合成した試料による更なる切削試験を行い、高純度 cBN 焼結体の耐摩耗性としての適正な評価を行う必要がある。

以上述べたように、cBN 粒子を出発試料とした場合でも緻密な透光性の cBN 焼結体を得られることが明らかとなった。得られた焼結体の構成粒子径は初期粒子径の選択により制御が可能であるが、それぞれの粒子径に応じた最適な焼結温度が存在する。7.7GPa 領域ではその温度幅は100～200°C程度で、微粒試料系ほどその最適な温度幅が狭く粒径の増加に伴い高温側にシフトする。

焼結体の純度は出発試料の純度を反映するため、高圧合成した cBN 粒子を出発物質として使用する場合には、この粒子の合成の際に粒子内に取り込まれた合成触媒等の不純物が焼結体内に残留していると考えられる。このため報告されている高純度 hBN を出発試料とした反応焼結法と比較した場合、cBN 粒子を出発物質として得られる今回の多結晶体の純度は若干劣るものと推察される。一方反応焼結法では出発物質である hBN の加圧に伴う変形と hBN → cBN 変換の際に生じる体積変化が大きく、これに伴う試料変形のために高圧高温焼結を安定に行う上で技術的な困難さがある。これに対して、cBN 粒子を出発試料とした場合には、加圧に伴う変形が少なく、相変換に伴う体積変化がない為に、安定した高圧焼結が容易に行えるという利点が挙げられる。図4.8に見られるような、直接焼結試料と反応焼結試料の焼結後の直径の差違は焼結時の試料部分の変形の違いを反映している。

4.2.4 まとめ

- (1) 7.7GPa，2000°C以上で初期粒子径0.5～12 μm の cBN 粒子を助剤無添加で固相焼結することにより、相対密度99.5%以上の cBN 透光性焼結体を得られた。
- (2) 何れの粒径の焼結体もビッカース硬度の顕著な荷重依存性を示す。緻密に焼結した焼結体では試験荷重30N 以上で median/radial 型亀裂が進展し、荷重50 N 以上で硬度は約46GPa 程度でほぼ一定となる。
- (3) 何れの粒径の焼結体も焼結温度が高温側（微粒系では2400°C，8-12 μm 試料では2500°C以上）で粒成長に伴う靱性の著しい低下が見られる等、それぞれの粒径に応じた最適な焼結温度が存在する。
- (4) 粒内破断を基調とする焼結体の破壊靱性は構成粒子径に依存しない。
- (5) WC-24wt % Co 合金の切削試験において、本研究で得た cBN 粒子固相焼結体は、反応焼結 cBN (出発試料 hBN) 焼結体と同等の耐摩耗性を示した。

謝辞

試料の耐摩耗性評価のための切削試験を実施して下さいました、三菱マテリアル(株)中央研究所、植田文洋氏、大橋忠一氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) M. Akaishi, T. Satoh, T. Taniguchi, and S. Yamaoka. J. Mat. Sci. Let., 12, 1883 (1993).

- 2) 山岡信夫, 赤石 実, 植田文洋, *New Diamond*, 7 28 (1991).
- 3) 超耐磨耗性材料の開発研究, (昭和61年~平成2年度無機材質特別研究) 科学技術庁無機材質研究所研究報告書第68号 (1991) pp. 20.
- 4) O. Shimomura, W. Utsumi, T. Taniguchi, T. Kikegawa and T. Nagashima, *High Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences*, ed. by Y. Shono and M. H. Manghnani, (TERRAPUB, Tokyo/AGU, Washington D. C., 1992) pp. 3.
- 5) 超高压力技術に関する研究 (第3報) 科学技術庁無機材質研究所研究報告書第63号 (1990) pp. 38.
- 6) 山岡信夫, 赤石 実, 神田久夫, 大沢俊一, 谷口 尚, 清晴彦, 福長 脩, *圧力技術*, 3015 (1992).
- 7) R. C. DeVries, GE Research and Development Center Report 72 -CRD- 178 (June 1972).
- 8) A. G. Evans and E. A. Charles, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59 371 (1976).
- 9) K. Niihara R. Moreva and D. P. H. Hasselman, *J. Mat. Sci. Let.*, 1 13 (1982).
- 10) セラミックス先端材料 日本セラミックス協会編 (オーム社) 1991 pp. 59.

4.3 不純物をドーブした多結晶半導体の合成

4.3.1 はじめに

cBN はダイヤモンドに次ぐ硬度を有する耐摩耗材料として広く活用されているが、一方で広いバンドギャップを有する次世代の半導体材料としても注目を集めている¹⁾。しかしながらダイヤモンドと比較して、高压法或いは気相法により良質で大型の単結晶或いは薄膜の合成は容易ではなく、cBN の半導体特性や応用に関する研究は限られている²⁻⁴⁾。

前節において、8万気圧・2000°C領域でcBN粒子を高圧焼結することにより助剤無添加で緻密なcBN多結晶を合成できることを述べた。得られる多結晶の微構造は出発物質となるcBN粒子の性状を反映するため、出発物質として半導体cBN粒子を用いることにより多結晶cBN半導体の合成が可能となる。高压プロセスにより電子材料を作成することは不純物の制御やコストの面で実利的ではないが、cBNの電子デバイスとしての可能性を探るとともに、高压焼結した粒子間の接合組織や構造に関する知見を得る上で興味がある。

本節ではドーパントとしてベリリウム(Be)を添加して半導体性cBN粒子を高圧合成し、それを更に8万気圧・2000°C領域において高压焼結して得た多結晶cBN半導体の合成とその電気的特性の評価結果について述べる^{5,6)}。

4.3.2 実 験

多結晶の原料となる半導体cBN結晶粒子の合成はベルト型高压装置FB60Hを用いて、ほう窒化リチウ

ムを触媒として圧力約5GPa、温度約1700°C、30分の条件で行った。cBN粒子合成用の試料構成を図4.17に示す。合成環境の均質化を意図して、試料内の温度勾配を低減するために黒鉛発熱体の上下部分の肉厚を薄くした構成を用いた。

原料となるhBN(デンカGP)は脱酸素処理(窒素気流中2000°Cで2時間処理)を施した後触媒と混合し(重量比で7:3),更にドーパントとしてBeをhBNに対して0.1~10wt%程度混合した。試料調製は全てグローブボックス内の乾燥窒素気流中で行い(乾式混合),モリブデンフォイルカプセルに封入した後に取り出して高压処理を行った。hBNは高温高压下で触媒によりcBNに転換するが、この際同時にドーピングがなされる。回収した試料は化学処理等により精製,脱水した後焼結用の原料とした。合成したcBN粒子中のドーパント濃度はICP法による定量分析を行った。

合成したcBN半導体結晶粒子の高压焼結にはFB30H型高压装置を用いた。cBN粒子はTaカプセルに封入して高压焼結を施したが、その際の試料構成等は前節で述べた方法と同様である。高压焼結に先立ち、合成したcBN粒子に表面吸着水の除去を意図して真空中(3×10^{-3} Pa),1000°Cで2時間の熱処理を施した。尚、本研究では高压焼結条件は7.7GPa,2100°C,15分間に固定して行った。酸処理によりTaカプセルを溶解除去した円盤状試料の両底面をダイヤモンドホイールにより研磨して電気的特性評価用の試料とした。超音波加工機によりダイヤモンド砥粒を使用して切断した短冊状試料(1×1×4mm)の電流(I)-電圧(V)特性は4端子及び2端子法により評価した。これにより幾つかの電極材料の選択を行った後、空气中、700°C程度までの試料のI-V特性を測定し、更に、円盤状試料の厚さ

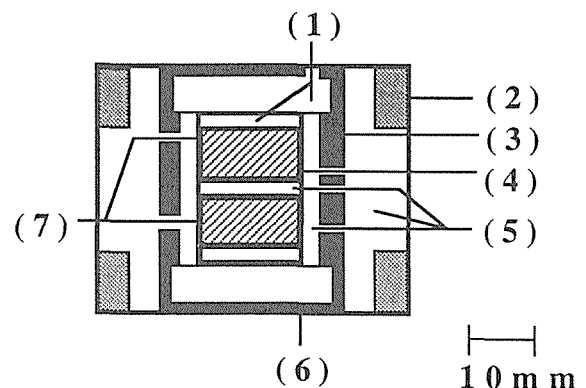


図4.17 高温高压焼結用試料構成

- (1) NaCl-20wt% ZrO₂, (2) ステンチールリング, (3) 黒鉛ヒーター, (4) Mo フォイルカプセル, (5) NaCl-10wt% ZrO₂, (6) 黒鉛板, (7) 試料

方向（1 mm 程度）について室温下での容量(C)-電圧(V)特性を評価した。また多結晶体の組織や組成等の評価はX線回折, 光学顕微鏡, SEM 観察, オージェ電子分光 (AES), 二次イオン質量分析計 (SIMS) 等により行った。

4.3.3 結 果

合成した Be 添加 cBN 結晶粒子の SEM 写真を図 4.18 に示す。Be を添加した場合, その添加量の増加に伴い粒子は粗大化する傾向 (5 → 20 μm) が見られた。Be は cBN 合成触媒として通常用いられている Li, Ca, Mg 等と同様にほう窒化物を形成して⁷⁾, cBN の核発生, 成長に何らかの影響を及ぼすものと考えられる。ICP 発光分析により測定した, 合成粒子中への Be ドーパント濃度と原料への初期の仕込量の関係を図 4.19 に示す。本実験の条件では初期に 3 wt % 添加した場合にもっとも高い添加効率を示した。結晶粉末の色はこれまでの報告通り青色で, 添加した Be の多いものほど濃い色を示した。合成条件を一定に保つことで結晶中のドーパント濃度を初期の仕込量により制御できると考えられるが, そのためには結晶の合成環境の温度, 圧力分布と初期の原料混合の均質性等に対する配慮が重要であ

ろう。図 4.19 には同様にして求めた, 触媒成分である Li の濃度も示している。Li の濃度は Be の濃度の約 10 % 程度であった。

高圧焼結後, 研削, 研磨した試料表面と, 研磨面を溶融水酸化ナトリウム (NaOH : 500°C 程度) でエッチングした⁸⁾試料の SEM 写真の例を図 4.20(a), (b) にそれぞれ示す。粒子径は高圧焼結により変化していないように見られる。尚, 本研究で得られた cBN 多結晶体は Be 添加濃度 800 ppm, 粒径約 10 μm の粒子を焼結した試料のみが僅かながら透光性を示した。これ以上の Be 添加濃度の試料で透光性を示さないのは, 初期粒子径が粗く, また粒子自体の着色が強いことが原因であると考えられる。バルク試料の X 線回折によると合成した多結晶体は cBN 単相である。

図 4.21 にチタン (Ti)-金 (Au) 電極を用いた 2 端子法と 4 端子法によって得た試料の I-V 特性を示す。試料は前述したように 1 × 1 × 4 mm の短冊状であり, 電極の形成は蒸着法によった。2 端子法と 4 端子法による I-V 特性の差違は電極と試料の接触抵抗によるものであるが, Ti-Au 電極の場合, 熱処理により両者の違いが著しく減少することが明らかである。このことは Ti-Au 電極は焼鈍することによりオーミックコンタク

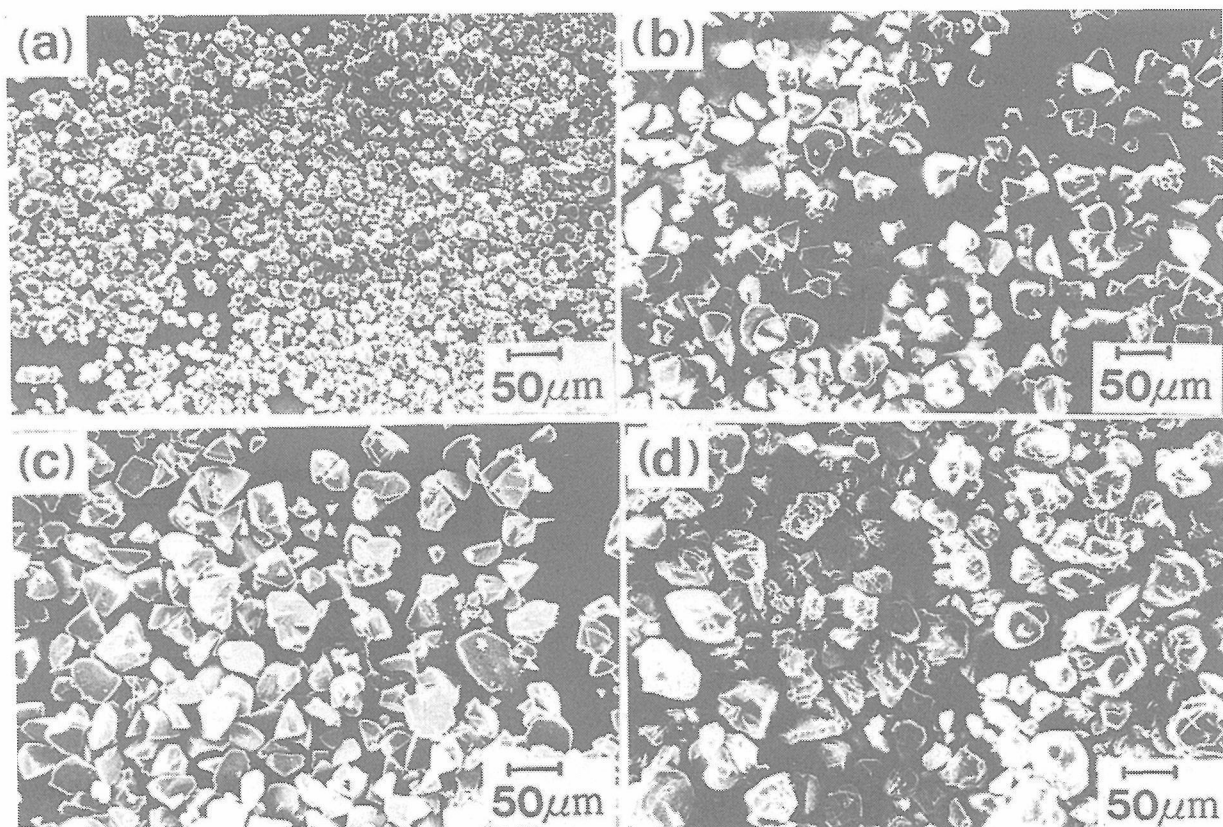


図4.18 Be を添加して合成した cBN 結晶粒子の SEM 像
(a) : Be 0.1 wt % 添加, (b) : Be 1 wt % 添加, (c) : Be 3 wt % 添加, (d) : Be 5 wt % 添加

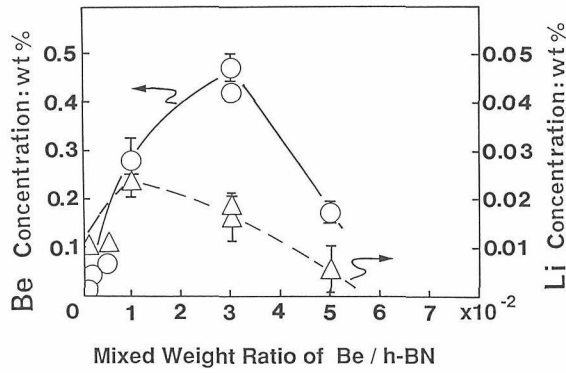


図4.19 ICP 発光分析により求めた cBN 結晶粒子中の Be 及び Li の濃度

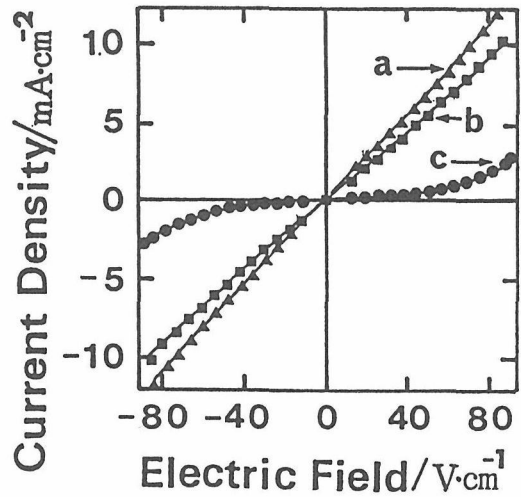


図4.21 半導性 cBN 焼結体試料の室温下での I-V 特性 (Be 3 wt % 添加試料 ~4500ppm ドープ)
a : Ti-Au 電極 4 端子法 (焼鈍ナシ), b : Ti-Au 電極 2 端子法 (500°C で焼鈍), c : Ti-Au 電極 2 端子法 (焼鈍ナシ)

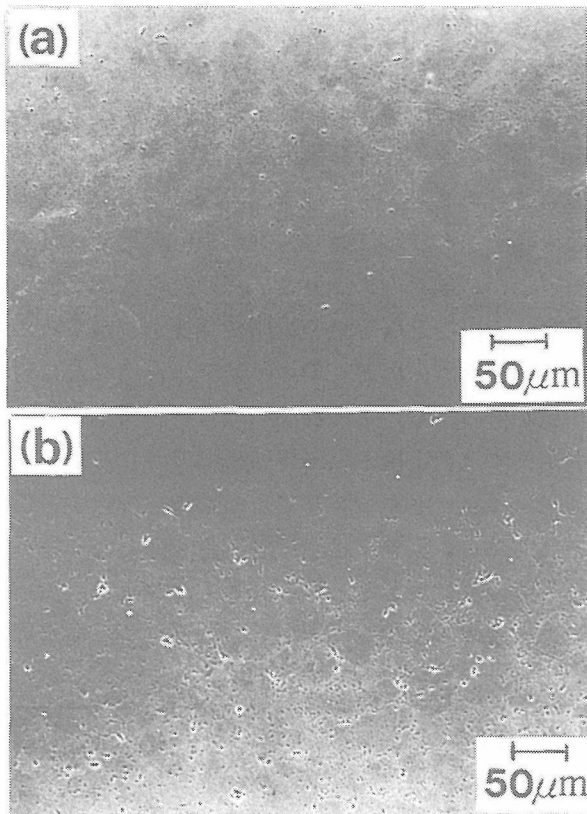


図4.20 Be をドープした cBN 焼結体表面の SEM 像 (Be 5 wt % 添加試料 ~1700ppm ドープ)
(a) : 研磨面, (b) : 研磨後のエッチング面 (溶融 NaOH)

トに近い特性が得られることを示している。Ti-Au, アルミニウム (Al)-金 (Au) 及び金電極を用いて得られた電極間距離と試料の電気抵抗値との関係を図4.22に示す。図において縦軸の切片が試料と電極間の接触抵抗を与える。何れの電極も真空中 (10^{-4} torr), 500°C で焼鈍したものであるが, Ti-Au 電極において $400\Omega\text{cm}^2$ 程度の接触抵抗が得られた。この接触抵抗の値は図4.21に示す 4 端子法と 2 端子法 (焼鈍済み電極) により求められた試料の電気抵抗値の差と良い一致を示している。

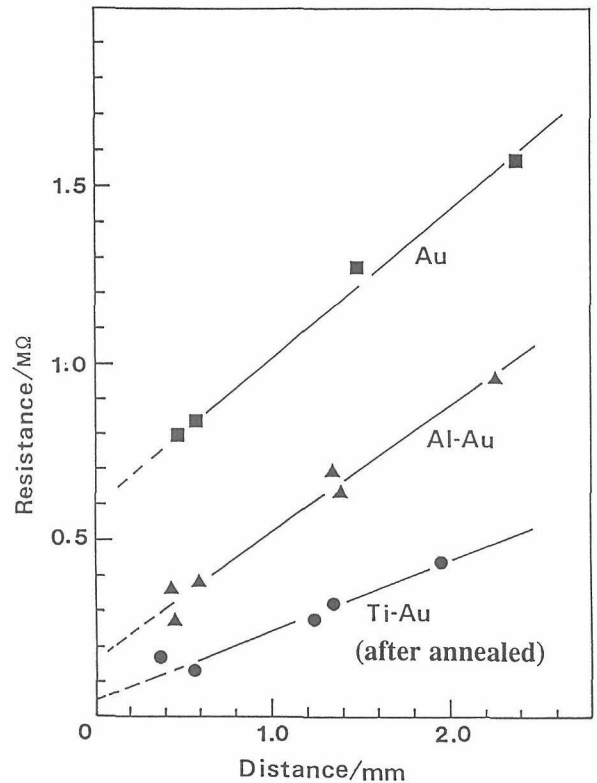


図4.22 2 端子法により求めた試料の室温の電気抵抗と電極間距離の関係
電極は500°C で焼鈍 (Be 3 wt % 添加試料 ~4500ppm ドープ)

得られた多結晶は別に行った熱起電力の測定により p 型半導体であることを確かめた。熱処理により Ti-Au 電極は硼素を添加した p 型ダイヤモンド半導体とオーミックコンタクトを形成すると言われている⁹⁾。この際電極と試料界面に TiC が形成し,それが接触抵抗

の低減をもたらしていると考えられているが、今回の cBN 多結晶体と Ti との界面においても同様のことが生じている可能性がある。Ti は cBN 粒子の焼結助剤として知られており、cBN は Ti と反応して Ti の硼化物や窒化物を形成すると考えられる。一方 Al は cBN との濡れが良いことが知られており¹⁰⁾、このことから Al 電極においても何らかの化合物が cBN との界面に生じて接触抵抗が低減しているものと考えられる。

図4.21に示すような印可電圧50V/cm程度で得られた直線的な I-V 関係をもとに求めた、室温から750°C迄(空气中)までの試料の電気抵抗の変化を図4.23に示す。多結晶試料の室温の比抵抗は Be を1700~4500ppm ドープした場合で約 $10^4 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ である。電気抵抗は700°C迄は単調に減少するが、その後変化が小さくなる。少なくとも700°Cは cBN のキャリアの出払い領域ではない。cBN は1300°C付近より酸化が進み、1500°C付近より hBN に逆変換すると言われている¹⁰⁾。電気抵抗の飽和がなぜ700°C領域で生じるのか不明であるが、何らかの構造の変化が粒子間或いは粒子内部に生じている可能性がある。700°Cまでの抵抗の温度変化より求められるサーミスタ一定数は約3200であり、通常実用に供されているものと同程度である。図4.23より電気抵抗の活性化エネルギー E_a が求められるが、Be 濃度800ppmの試料で $E_a = 1.0\text{eV}$ 、1700~4500ppmの試料で0.25~0.35eV程度であった。報告されている Be をドープした cBN 単結晶(Be 濃度は不明)では $E_a = 0.23\text{eV}$ である²⁾。多結晶体と単結晶試料を比較すると、両

者の活性化エネルギーはほぼ同程度であるが、比抵抗の値は多結晶体の方が100倍程度高い値を示している。cBN 単結晶の場合ドーパントが結晶内に不均一に分布し、これが精密な物性測定のためになっている。今回得られた多結晶体は個々の構成粒子内の均質性は不明だが、バルクの特性としては均質体として評価できる。

試料への印可電圧を増加させた場合、図4.24に示すような非線形の I-V 特性が観測された。ステップ状に試料に電圧を印可して電流を測定し、通電による発熱効果を除外して評価したうえでも顕著に見られるこの傾向は、今回の多結晶試料の本質的な特性であると言える。非線形の I-V 特性を有する代表的なセラミックスとして ZnO バリスターが挙げられるが、これは粒界に添加した Bi_2O_3 に起因してその特性が生じ、現在その発現機構に関して様々な評価が行われている¹¹⁾。

ZnO バリスター等の評価方法に習って^{11,12)}、多結晶試料の容量(C)-電圧(V)特性を、研磨した円盤状試料の両面に電極を形成して厚さ方向(1mm程度)に対して測定した。試料内にキャリアの空乏層が形成された場合、この空乏層容量の電圧依存性を測定することにより、空乏層の広がりやキャリア密度などに対する知見が得られる。この評価に際して試料本来の特性を引き出す上で電極と試料界面に形成される電気的バリアー(ショットキーバリア)の影響を排除することが重要である。実際には空乏層容量をある幅を持った平行平板のコンデンサーとみなして、測定は直流バイアスに小振幅の交流電圧を重畳して行うが、測定周波

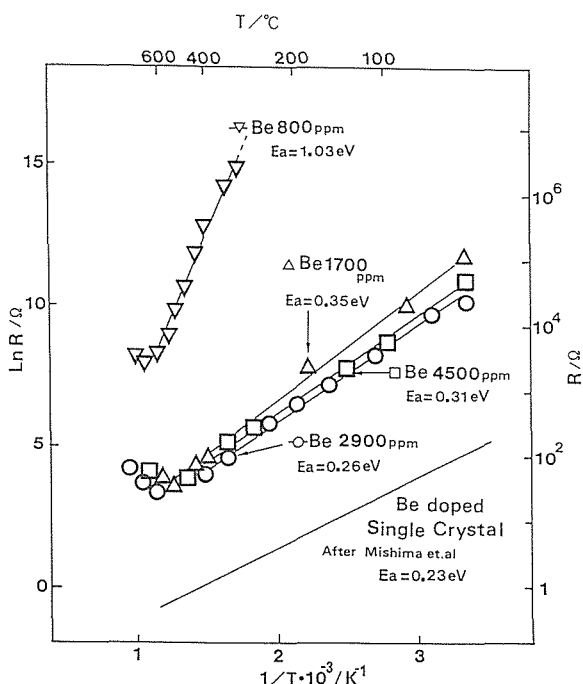


図4.23 半導性 cBN 焼結体の電気抵抗の温度依存性

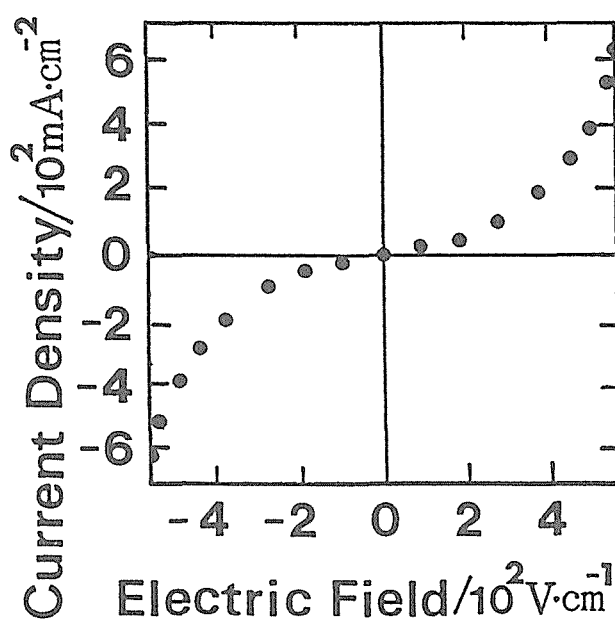


図4.24 Ti-Au 電極 4 端子法により求めた半導性 cBN 焼結体の室温下での非線形な I-V 特性 (Be 5 wt % 添加試料 ~1700ppm ドープ)

数はそれに応答するキャリアの種類(表面, 界面準位やトラップ等に依存する)に応じて適切に設定する必要がある。Ti-Au電極の焼鈍の前後における容量とその際の測定周波数の関係(C-f特性: 印可電圧バイアス: 1V)を図4.25に示す。図より100kHz程度まで電極の焼鈍の前後による変化が大きく, この周波数領域では電極-試料界面の電気的バリアーの影響が大きいことを示している。そこで試料内の容量の電圧依存性は周波数500kHzで測定した。試料のC-V特性を図4.26に示す。バイアス印可電圧の増加に伴い容量の減少が

見られており, このことは試料内にキャリアの空乏層が形成されていることを示している。

今回合成したcBN多結晶はBeをドープしたcBN粒子を固相焼結したものであり, 意図的に空乏層を形成する第2相となるような物質を添加していない。しかしながら観測された非線形なI-V特性は, 上述のようにキャリアの空乏層の形状に起因した, いわゆるバリスター特性に対応するものであると考えられる。この原因として第一に焼結体試料内部の不純物の影響が挙げられる。定量的な議論を行うには標準試料を作成する必要があり, 現時点では定性的な評価しか行えないが, AES及びSIMSによる試料表面の分析からは酸素と炭素が主な不純物として観測された。SIMSによる試料表面の深さ方向の分析結果を図4.27に示す。

焼結原料となる高压合成したcBN粒子表面は酸素が吸着していると予想され, またhBNや触媒等の出発原料中にもこれら酸素と炭素が不純物として取り込まれている可能性が高い。特にこれらの不純物が粒界相に多く偏析した場合などはこれがポテンシャルバリアーとしてキャリアの空乏層の形成に寄与する可能性は大きい。SIMSによる表面のマッピングによると, 粒径に沿って酸素が偏析している傾向が見られている。

本節ではBeを添加したp型半導体多結晶の合成結果について述べたが, 同様の手法で行ったシリコン及び硫黄を添加したcBN粒子を焼結した試料では室温における比抵抗が $10^8\Omega\text{cm}$ 以上を示しており, I-V特性等の評価には到らなかった。n型ダイヤモンドの合成が難しい現在, 低抵抗のn型cBN多結晶半導体を合成し, 評価することは興味深い, そのためには不純物制御の観点から合成プロセスのより一層の改良が必要と考えられる。元来n型cBN半導体特性の発現機構には不明な点が多く¹³⁾, cBN結晶への不純物の取り込み

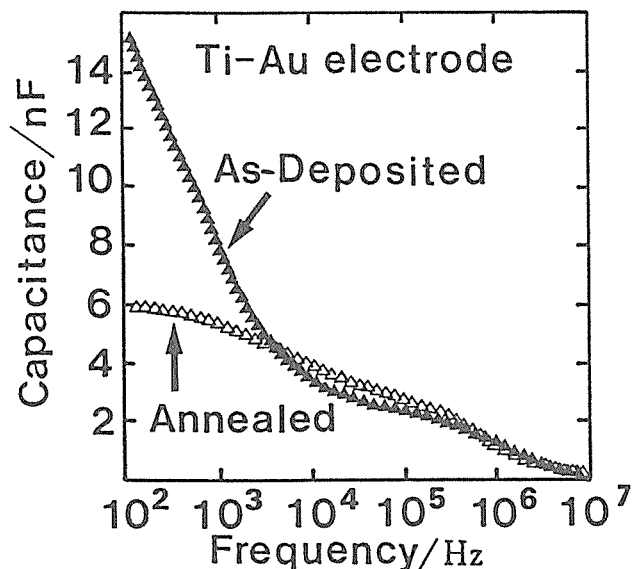


図4.25 半導性cBN焼結体試料の室温下でのc-f特性
Ti-Au焼鈍済み電極により測定 (Be 3 wt %添加試料 ~4500ppmドープ)

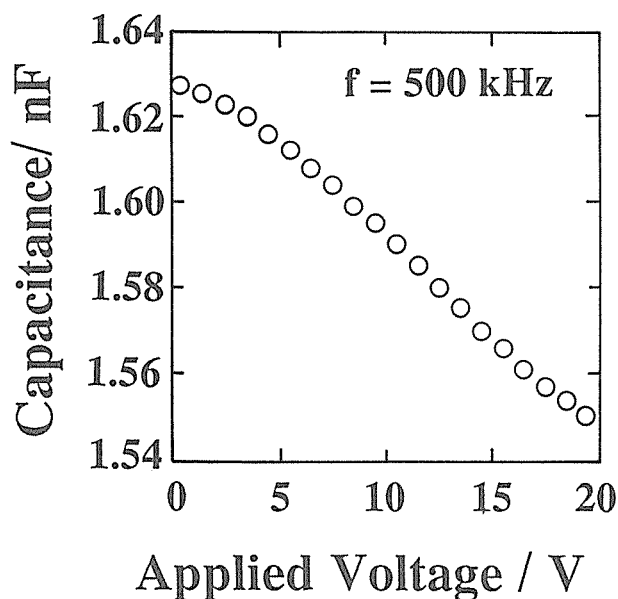


図4.26 半導性cBN焼結体試料の室温下でのC-V特性
Ti-Au焼鈍済み電極, 測定周波数500kHz。(Be 3 wt %添加試料 ~4500ppmドープ)

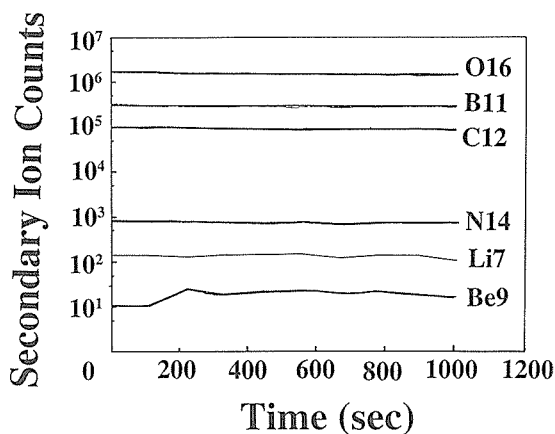


図4.27 半導性cBN焼結体試料のSIMS深さ方向分析
(Be 1 wt %添加試料 ~2900ppmドープ)

機構についての詳細な研究が重要であろう。cBN 結晶に対してはダイヤモンド中の窒素や硼素と同様に、酸素や炭素が不純物として入りやすいことが予想されるが、良質な単結晶による評価はまだ行われていない。更に cBN 多結晶体中の不純物等の影響を含めた粒界構造や組織に関する知見は、これまでにほとんど得られていない。今後多結晶体の機械的及び電気的特性を十分に引き出す上で、反応系の不純物制御に着目した研究が重要である。

4.3.4 ま と め

- (1) 初期の Be 添加量の増加に伴い、 Li_3BN_2 触媒を用いて合成される cBN 粒子は粗大化する。
- (2) Be をドーピングした cBN 粒子を 7.7 GPa, 2100°C で助剤無添加で焼結することにより、p 型の cBN 多結晶半導体が得られた。
- (3) 半導体試料の比抵抗は 10 kΩcm 程度であり、室温から 700°C 迄の電気抵抗の活性化エネルギーは 0.25 eV 程度であった。
- (4) Ti-Au 電極を蒸着法により形成した後に焼鈍することで、接触抵抗 400 Ωcm² 程度のオーミックに近い電極が形成された。
- (5) 印可電圧の増大に伴い試料は対象で非線形な I-V 特性を示す。C-V 特性等の評価から、多結晶試料内にキャリアの空乏層が形成されていることが見いだされた。
- (6) AES 及び SIMS 分析により炭素と酸素が不純物として検出され、表面のマッピングにより酸素が粒界に偏析し、これがキャリアの空乏層を形成する要因となっている可能性が示唆された。

超高压カステーション以外の共同研究者

ICP 発光分析による cBN 粒子中の Be 及び Li 濃度の定量は、本研究所研究支援室矢島祥行氏により行われました。cBN 焼結体の半導体特性の評価並びに AES 観察は同 10G 田中順三総合研究官との共同で行いました。SIMS を用いた cBN 焼結体表面の深さ方向分析は同先端機能性材料研究センター、安藤寿浩主任研究官並びに同 1 G 羽田肇主任研究官により行われました。

参 考 文 献

- 1) R. H. Wentorf, Jr., J. Chem. Phys., 36 1990 (1962).
- 2) O. Mishima, J. Tanaka, S. Yamaoka and O. Fukunaga, Science, 238 181 (1987).

- 3) V. B. Shipilo, I. P. Guseva, G. V. Leushkina, L. A. Makoveskaya and G. P. Popel'nyuk, Izv. Akad. Nauk SSSR, 22, 418 (1986).
- 4) H. P. Bovenkerk, US Patent 3735321, 1973.
- 5) T. Taniguchi, J. Tanaka, O. Mishima, T. Ohsawa, and S. Yamaoka, Appl. Phys. Lett., 62 576 (1993).
- 6) T. Taniguchi, J. Tanaka, O. Mishima, T. Ohsawa, and S. Yamaoka, Diamond and Related Materials, 2 1473 (1993).
- 7) R. H. Wentorf, Jr., J. Chem. Phys., 26 956 (1957).
- 8) O. Mishima, Application of Diamond Films and related Materials, ed. by Y. Tzeng, M. Yoshikawa, M. Murakawa, and A. Feldman (Elsevier, Amsterdam, 1991) pp. 647.
- 9) H. Shiomi, H. Nakahata, T. Imai, Y. Nishibayashi and N. Fujimori, Jpn. J. Appl. Phys., 28 758 (1989).
- 10) R. C. DeVries, Rep. No. 72 CRD178, General Electric Co., Schenectady, NY, 1972.
- 11) K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, J. Appl. Phys., 50 4475 (1979).
- 12) S. Tanaka, K. Takahashi, Y. Suzuki, C. Akita, N. Ohashi, H. Hajime and J. Tanaka, J. Am. Ceram. Soc., 74 2675 (1991).
- 13) cBN のオプトエレクトロニクス材料化に関する研究 (平成 2～4 年度 無機材質特別研究) 科学技術庁無機材質研究所研究報告書第 78 号 1993.

4.4 BN 多形の P-T 相関係

4.4.1 はじめに

立方晶窒化硼素 (閃亜鉛鉱型: cBN) を各種低圧相窒化硼素 (BN) から触媒を用いずに直接合成する研究は、高純度 cBN の工業的応用のうえで重要である。そこでこれまで、各種 BN 多形の高圧下での転移挙動に対する結晶性、純度等の影響に着目した研究が静的な高圧、衝撃圧の双方において行われてきた¹⁻⁸⁾。またこれらの研究は BN と類似構造を有する黒鉛→ダイヤモンド転移挙動を理解する上でも重要である。

この中で、最も一般的な二層構造を有する六方晶系と三層構造を有する菱面体晶系は、高圧多形のウルツ鉱型と閃亜鉛鉱型にそれぞれ結晶構造上密接な関係がある。両者ともに圧縮により層間を縮小することにより無拡散での転移が可能であり、結晶構造に依存した高圧多形への転移として興味を持たれてきた。この両者の比較は cBN 及びダイヤモンドの生成機構を明らかにする上で重要である。菱面体晶黒鉛は、天然産の六方晶黒鉛中に数%程度含まれており、また六方晶黒鉛を機械的に摩砕すると c 軸方向の積み重なりが乱れ菱面体晶が増大することが知られている。しかしながら、その相転移挙動を検証するだけの単相の菱面体晶黒鉛は現在までに得られていない。これに対して、窒化硼素はこれまでに菱面体晶 (rBN) の合成がなされており^{9,10)}、この物質の高圧下の転移挙動については幾つかの研究が報告されている。

衝撃圧縮において40-100GPa 領域では六方晶窒化硼素 (hBN) はウルツ鉱型窒化硼素 (wBN) を生成するのに対して、rBN はcBN を生成することが報告されている。そしてこの転移は上述の出発試料の結晶構造に依存した転移様式の予想を支持する結果であるとの解釈がなされてきた¹¹⁾。ところが比較的低压領域である8-22GPa 領域ではrBN はhBN か乱層構造窒化硼素 (tBN) を生じ、17-40GPa でw-BN を生じることが示され、rBN-cBN 転移過程における別の可能性が示された¹²⁾。

静的な高圧実験では、CVD法により合成したrBNの高温高圧からの急冷実験と室温高圧下におけるその場観察実験が報告されている^{13,14)}。一連の報告によるとrBNは6~8GPaでは1300°C付近でcBNに転移し、10GPa領域では400°CでwBNに転移する¹³⁾。また室温下、8-20GPa領域でcBN相に転移するが、除圧によりこれは低压相に逆転移し、55GPa迄加圧することにより初めてcBNとして回収される¹⁴⁾と主張されている。

一方パイロリテックBN (pBN) 中にrBN成分が80wt%程度が含まれているとして、pBNの静的な高圧高温からの急冷実験を行ってrBNの転移挙動を検討した結果が報告されている^{15,16)}。この場合7.7GPa、300K付近からrBNは黒鉛類似の中間相を経て無拡散のずれ変形によりwBNに転移し、これは1300K付近からcBNに転移する¹⁵⁾。この際生成したwBN相は多くの転位や欠陥、歪みを内包しており熱的に極めて不安定である¹⁶⁾と主張されている。

以上のようにrBNの高圧下における転移挙動に関する研究はこれまでに幾つか報告があるが、それぞれ出発試料が異なり、初期の結晶性には著しい差が見られる。特に静的加圧実験に使用されたrBN試料は両者ともtBN或いはhBN成分を含み、衝撃回収実験に用いられた試料とは結晶性が異なっている。静的圧縮と衝撃回収実験の結果を比較する場合、両者の加圧モードの差異などの複雑な寄与が予想される中、同一の結晶性及び純度を有する出発試料を用いた研究が必要と考えられる。

本節では、上述の観点から、結晶性に優れたrBNの静的な高圧、高温下における転移挙動をその場観察実験及び試料回収実験により検討した結果について述べる。使用したrBN試料は、これまでの衝撃回収実験に使用されてきた試料と同様の製法により得られており、初期の結晶性は双方等しい。

尚、試料急冷実験ではhBN試料も同時に加圧処理を施して相転移挙動を検討した。またその場観察により

高温高圧下のhBNの転移挙動を観測した結果は前報において報告されている¹⁸⁾。本節ではrBNとの比較を行うために、これらhBN試料のcBNへの転移挙動を検討した結果も紹介する。

4.4.2 実験

使用したrBNは、ほう水素化ナトリウムと塩化アンモニウムを窒素気流中で加熱してシアン化カリウムを加えて結晶化した、ほぼ純粋な高結晶質のrBNを2100°Cで安定化して合成した試料である^{9,10)}。図4.28と図4.29にその場観察実験に使用した出発試料のSEM写真並びにX線回折パターンを示す。これは既報の衝撃加圧実験で用いられた試料と同様である^{11,12)}。これに対して回収実験に用いた試料は若干結晶性が劣っており、後述するようにX線回折パターンではhBN(100)に対応するピークが僅かながら見られている。

一方、比較のために用いたhBN試料はデンカN1タイプ(焼結体)であり、出発試料の脱酸素処理を意図して、真空中(10^{-5} torr)、1500°Cで2時間、更に窒素気流中、2000°Cで2時間の加熱処理を施した。

実験は六方型プレスと放射光を組み合わせた高温高圧X線その場観察と、ベルト型高圧装置ならびに6-8

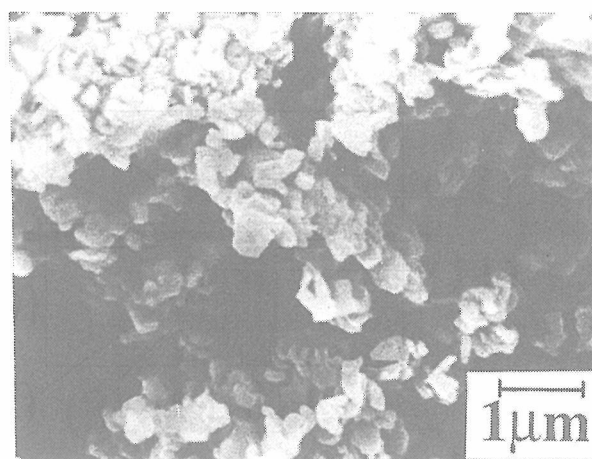


図4.28 rBN 出発試料のSEM写真

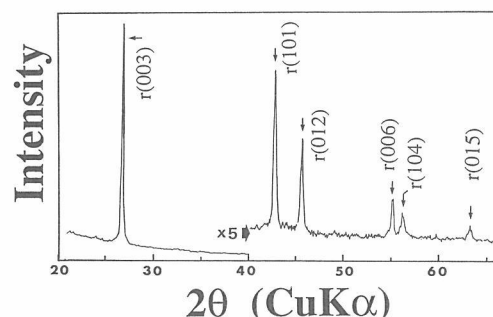


図4.29 rBN 出発試料のX線回折パターン(その場観察用試料)

二段式プレスを用いた回収実験を行った。

その場観察実験は、高エネルギー物理研究所 PF 実験施設にある焼結体ダイヤモンドアンビル(先端 4 mm²)を用いた六方型高压装置(MAX90)により行い、9 GPa、1600°C迄の領域の相の同定を行った^{17,18)}。测温は W-Re (3-25wt %) 熱電対を用い、測圧は NaCl の格子定数の変化によった。図4.30(a)に試料構成の概略を示す。試料空間は1.1φ×0.6t であり、試料は黒鉛ヒーターに内接している。発熱体周囲はボロン-水ガラススリーブにより断熱し、その周囲のガスケットには20vol % F マイカを添加したボロン-エポキシを使用した。試料の相の同定及び NaCl マーカーによる圧力の決定は SSD を用いたエネルギー分散型の X 線回折法によった。

試料回収実験は FB30H ベルト型高压装置¹⁹⁾を用いて、5.5と7.7GPa、室温~2100°Cの圧力、温度領域まで加圧→加熱(約30分で昇温後、15分間保持)→急冷→降圧のサイクルで行った。図4.30(b)にベルト装置の試料構成の概略を示す。試料空間は7φ×2t 程度であり、Ta 箔で封入されている。1回の実験でセル内の上下対称の位置にそれぞれ配した rBN と hBN 試料を同時に処理した。尚、圧力の検定は室温を基準とし、温度は W-Re (5-26wt %) 熱電対により2100°C迄校正

した電力と温度の関係より推定した。回収した試料は粉碎し、粉末 X 線回折法により相を同定した。

上記の六方型高压装置とベルト型高压装置はともに固体圧力媒体を使用する点においては同じであるが、加圧モードが前者は3軸、後者は1軸圧縮と異なる。両者の加圧モードの差異が及ぼす試料空間内の偏差応力等への影響は、圧力媒体の流動が起こりにくい低温(室温)における加圧時に顕著であると予想される。そこでこの差異が及ぼす影響について検討する目的で、6-8 二段式加圧方式²⁰⁾による試料回収実験を行い、12 GPa までの室温加圧により得た回収試料を X 線回折により評価した。6-8 二段式加圧は加圧軸が4軸であるが、加圧モードとしては六方型高压装置と同様の範ちゅうに入ると考えられる。実験には先端部に辺長 8 mm の試料加圧のための平坦部を設けた一辺25.5mm の立方体 WC 製アンビルを二段目として使用し、試料は黒鉛カプセルに充填して辺長12mm の八面体 MgO 圧力媒体中に組み込んだ。

4.4.3 結 果

4.4.3.1 hBN の相転移

はじめに hBN から cBN への相転移挙動を回収実験

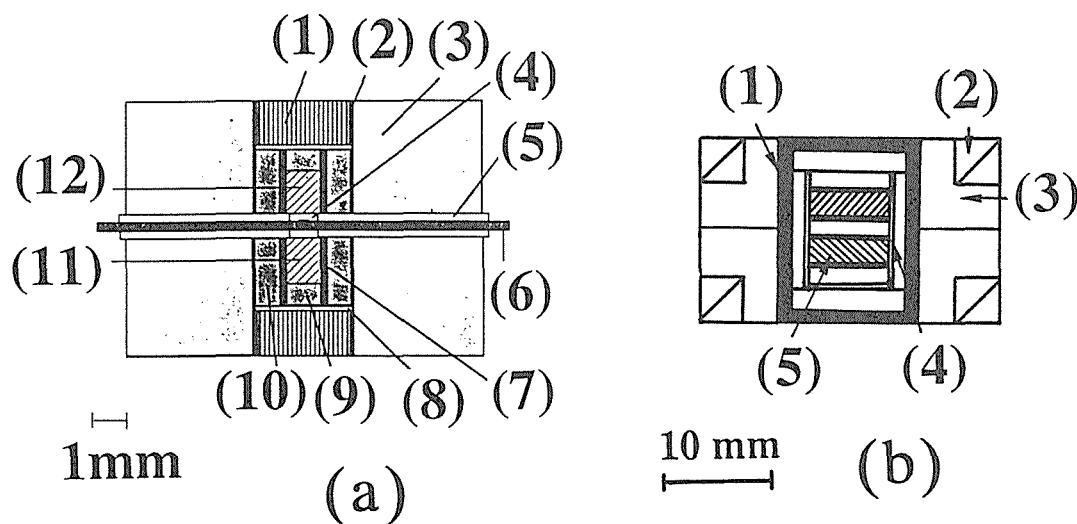


図4.30 高压実験試料構成

(a)その場観察実験用試料構成 (MAX90) : (1)ボロン-水ガラスエンドプラグ, (2)金製通電リング, (3)ボロン-エポキシキューブ (20vol % マイカ入り), (4) rBN 粉末試料, (5) アルミナ製保護管, (6) W-Re3-24wt % 熱電対, (7)黒鉛ヒーター, (8)モリブデン製電流板, (9)ボロン-水ガラス断熱板, (10)ボロン-水ガラス製断熱スリーブ, (11)NaCl 圧力マーカー, (12)rBN 試料

(b)回収実験用試料構成 (FB30H) : (1)黒鉛ヒーター, (2)スチールリング, (3) NaCl-10wt % ZrO₂, (4) Ta フォイルカプセル, (5)試料

とX線その場観察実験により検討した結果を紹介する。図4.31にP-T平面上にまとめた回収実験結果を示す。回収試料のX線回折によると、hBNは7.7GPaにおいて室温下では構造の変化を示さないが、1000°C付近よりwBN相の生成が認められ、1350°C付近よりcBN相の生成が認められた。cBN単相となるのは1800°C付近からであり、2100°C程度では透光性の焼結体として回収された²¹⁾。またcBN相の生成に伴いCompressed hBN²⁾の生成が見られた。

図4.32に示すその場観察の結果は前報においてX線回折図形とともに報告されているが¹⁸⁾、これによればhBNは室温では10.5GPa付近よりwBNに転移し、この転移圧力は温度の上昇とともに低圧側にシフトする。

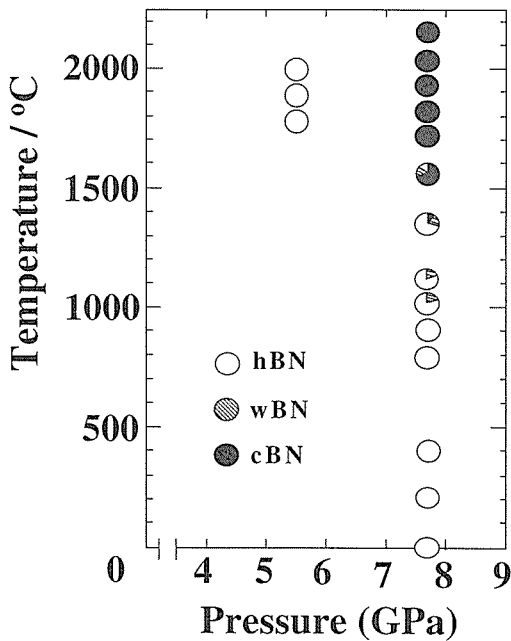


図4.31 高温高压処理したh-BNからの生成物(FB30Hベルト装置からの回収実験)

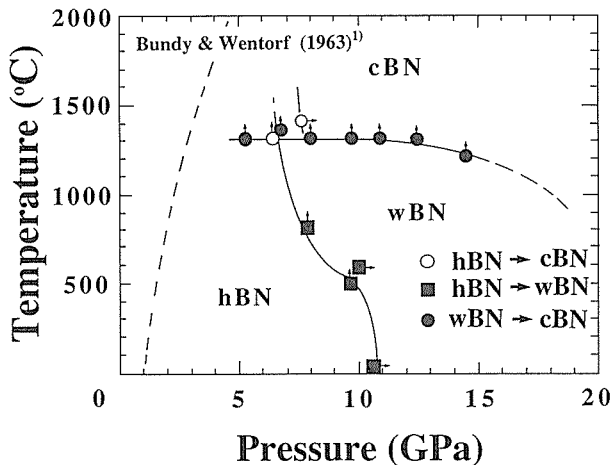


図4.32 その場観察実験により求めたhBN-wBN-cBNの反応境界¹⁸⁾

cBNの生成は8GPa領域ではこのwBNの生成を經由して起こり、1300°C付近からcBNへの転移が生じている。

4.4.3.2 r-BNの相転移

(1) その場観察

以下に示す3通りの加圧-加熱経路(path)における、rBN試料の高温高压下の相転移挙動を明らかにするためにX線その場観察を行った。

- (1) 室温での8GPa領域迄の等温加圧の後、8GPaでの1500°C迄の等圧加熱。
- (2) 室温での6GPa領域迄の等温加圧の後、6GPaでの1500°C迄の等圧加熱。
- (3) 室温での6GPa迄の等温加圧の後、600°C迄加熱し、その後600°Cで8GPa迄等温加圧した後、更に8GPaで1500°C迄等圧加熱。

図4.33にpath(1)の転換経路を示す。また図4.34には室温5GPaまでのrBNの初期加圧過程におけるX線回折パターンの変化を、図4.35にはその後8GPa領域まで加圧した後の加熱による相の変化を示している。図4.34からrBN試料は僅かな初期加圧によりr(104), r(015)等のピークは消失し、r(101)とr(012)のピークにブロードニングが生じているのが見られる。このブロードニングは0.2GPa程度で粉末成形された際に既に生じており(図4.35: a), 更に加圧することにより室温下7~8GPa領域でwBNに対応するピーク

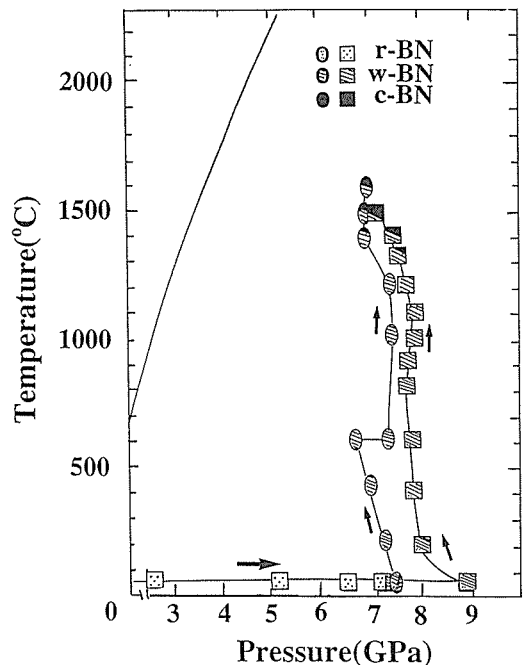


図4.33 その場観察した加圧、加熱経路(1)、加圧・加熱経路に沿った2通りの観察経路を○と□で示す

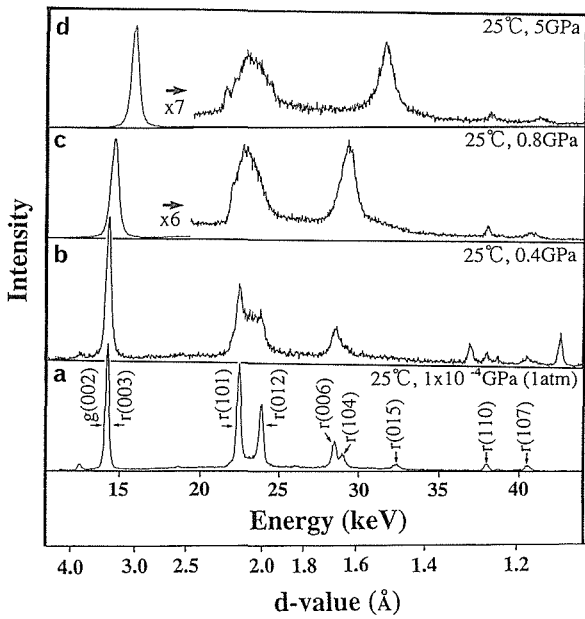


図4.34 その場観察した、rBN 試料の室温加圧時のX線回折パターン
rBN → r'BN 転換過程の観察 ($2\theta = 15^\circ$)
r'NB : r(101), r(012)がブロードな、乱層化したrBN

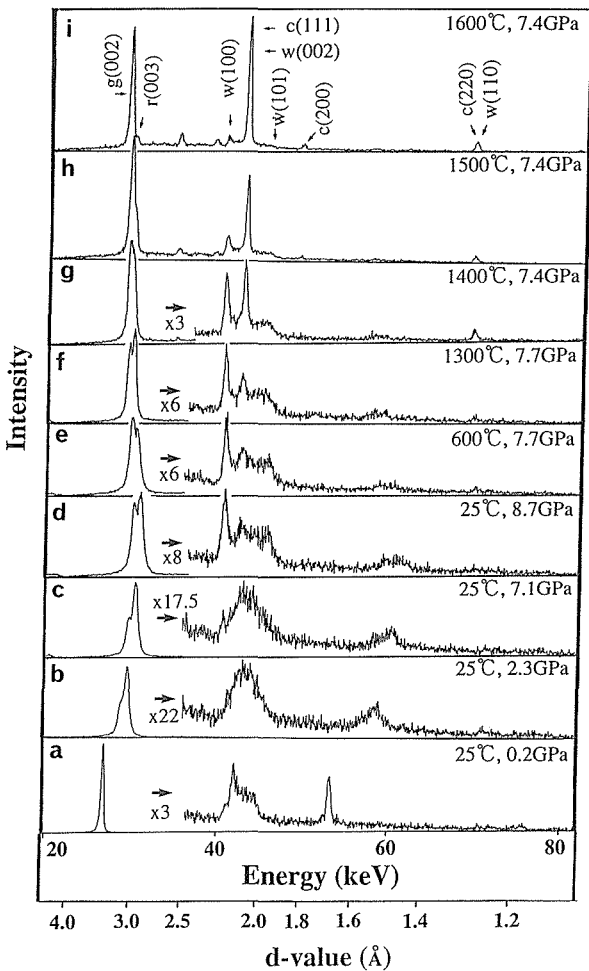


図4.35 その場観察した、rBN 試料の経路(1)における相変化
rBN → r'BN → wBN → cBN 転換過程の観察 ($2\theta = 8^\circ$)

w (100), w (002) が現れる (図4.35 : c, d)。

ウルツ鉱型に転移した後の加熱による相転移はhBNを出発試料とした場合と同様であり、1300~1400°C付近でcBNへ転移する(図4.35 : f, g)。前報で指摘されているが¹⁸⁾、wBNとcBNが混在する場合、c(111)とw(002)の回折線が重なるために、cBNへの転移の見極めが難しい。この場合、w(002)のピーク位置の温度上昇に伴う変化を連続的に観察することにより、c(111)の生成を判定することができる。7.4GPa領域で観測されたrBNから転移したwBNの格子定数の温度による変化を図4.36に示す。図よりcBNへの転移は1350°C付近から生じていると見る事ができる。尚、w(002)の温度変化の様子はhBNから転移したwBNを加熱した場合¹⁸⁾(図中に—●—で示す)と異なる傾向を示した。

図4.37に上記path(2)の転移経路を、また図4.38にはその際に得られたX線回折パターンの例を示す。rBNはやはり初期の加圧においてr(101)及びr(012)に対応するピークがブロードになり(図4.38 : a)、6 GPa領域で加熱により、1100°C付近でhBNに転移する(図4.38 : f)。rBNは常圧下、2000°Cで安定であるにも拘わらず、6 GPa、1100°CからこのようにhBNに転換してしまった。この転移に先立って室温の加圧による乱層構造化が生じている。rBNからhBNへの転移は面内のずれや回転により起こり得るが、これは加圧によ

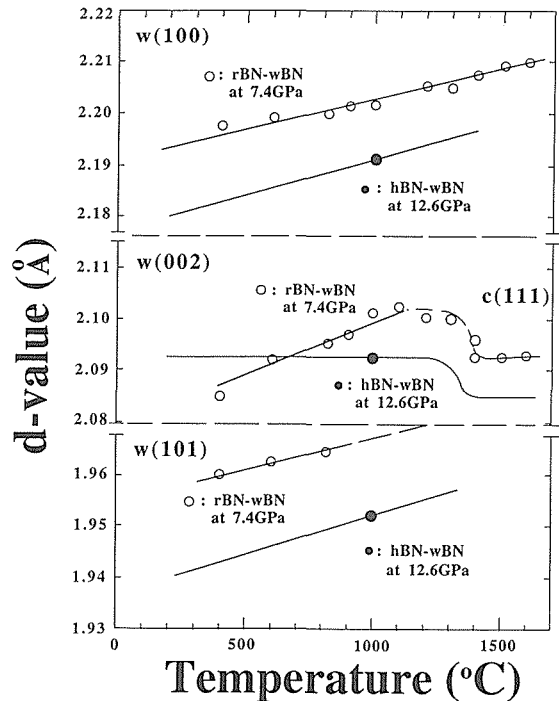


図4.36 BN 格子定数の温度変化 —●— : 下村らによる12.6 GPa における変化¹⁸⁾

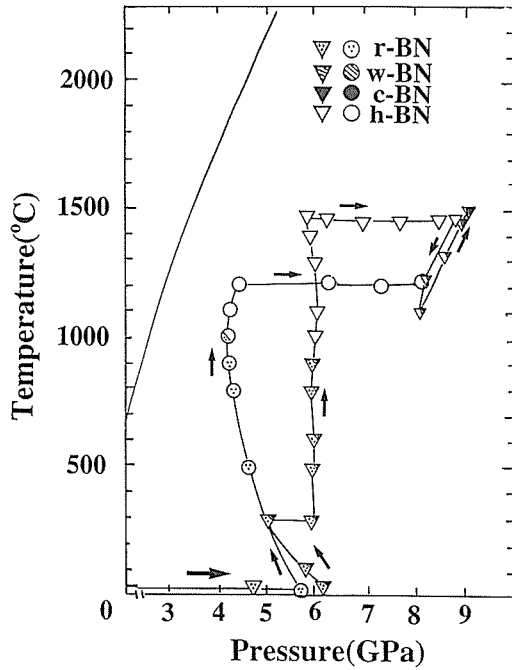


図4.37 その場観察した加圧, 加熱経路(2)。加圧・加熱経路に沿った2通りの観察経路を○と▽で示す

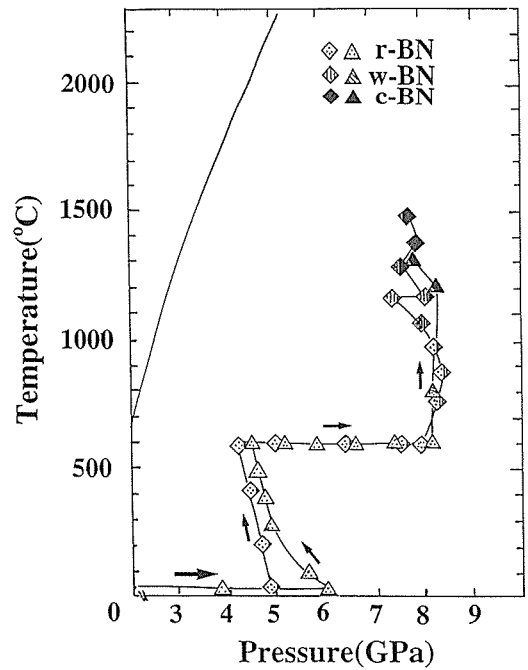


図4.39 その場観察した加圧, 加熱経路(3)。加圧・加熱経路に沿った2通りの観察経路を◇と△で示す

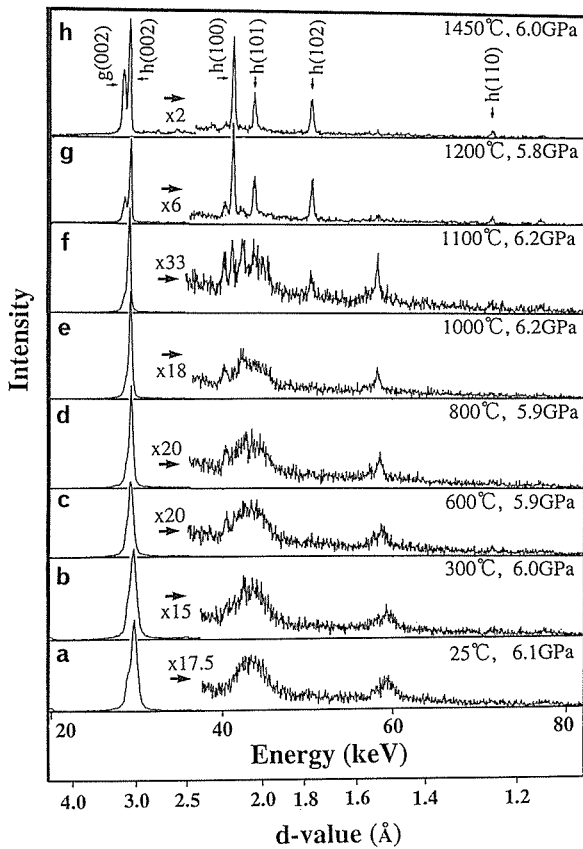


図4.38 その場観察した rBN 試料の経路(2)における相変化 rBN → r'BN → hBN 転換過程の観察 ($2\theta = 8^\circ$)

るせん断応力の作用により促進される可能性がある。また, hBN に転移した後に 9 GPa 付近まで 1500°C で等温加圧したが, 相転移は起こらず, 9 GPa 領域で温度

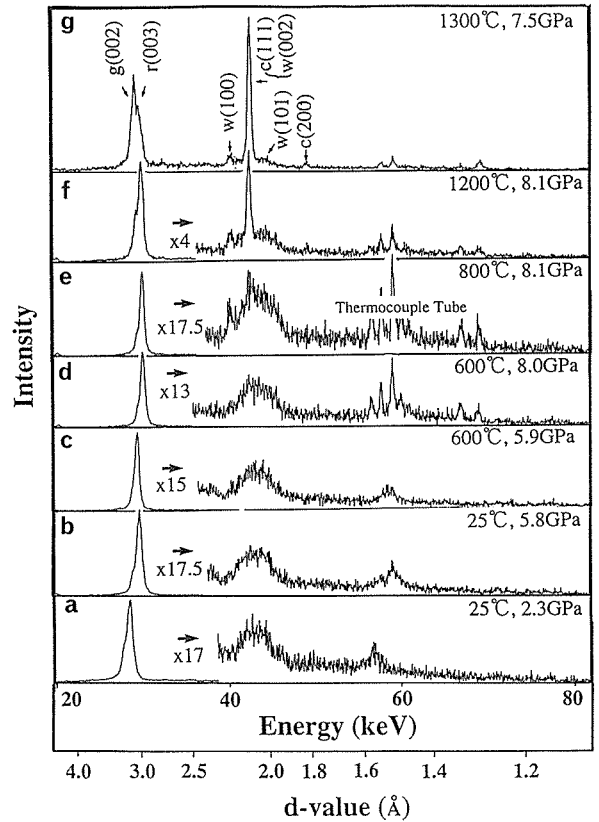


図4.40 その場観察した rBN 試料の経路(3)における相変化 rBN-r'BN → cBN 転換過程の観察 ($2\theta = 8^\circ$)

を下げることにより h → wBN 転移, これを再度加熱することにより w → cBN 転移が観測された(図4.37)。図4.39に path (3)の転移経路を, また図4.40には加圧及び加熱に伴う rBN のX線回折パターンの変化を示す。

加圧初期からやはり r (101) 及び r (012) のブロードニングが見られているが、ここで興味深いのは、600°C における等温加圧により 8 GPa 付近まで加圧しても、そのブロードなピークに変化が見られない点である (図 4.40 : c, d)。600°C の等温加圧プロセスでは室温の加圧時に見られた wBN への転移は生じていないことになる。その後 8 GPa 付近で更に等圧加熱すると、w(100) の生成が僅かに見られると同時に 1200°C 付近でブロードなピークの中から cBN への転移が観測された (図 4.40 : f)。この cBN への転移の際には中間相として wBN を経由した様子は見られない。

(2) 急冷実験

図4.41に試料急冷実験による結果を示す。先述したように回収実験に用いた試料は h (100) に対応するピークが僅かに見られている (図4.42 : a)。5.5GPa 領域では rBN は高温から hBN となって回収された。7.7 GPa 領域では、200°C からの急冷物ではブロードなピークの中に wBN の生成が認められた。この wBN から cBN 相の生成が見られるのは 1550°C 程度からであり、cBN 単相となるのは 1900°C 以上であった。更に 2100°C 以上の加熱により試料は透光性の焼結体となった。

以上の傾向はその場観察の結果と概ね一致しているが、判別可能な cBN の生成温度下限は回収実験の方が若干高めであった。前述したように w (002) と c (111)

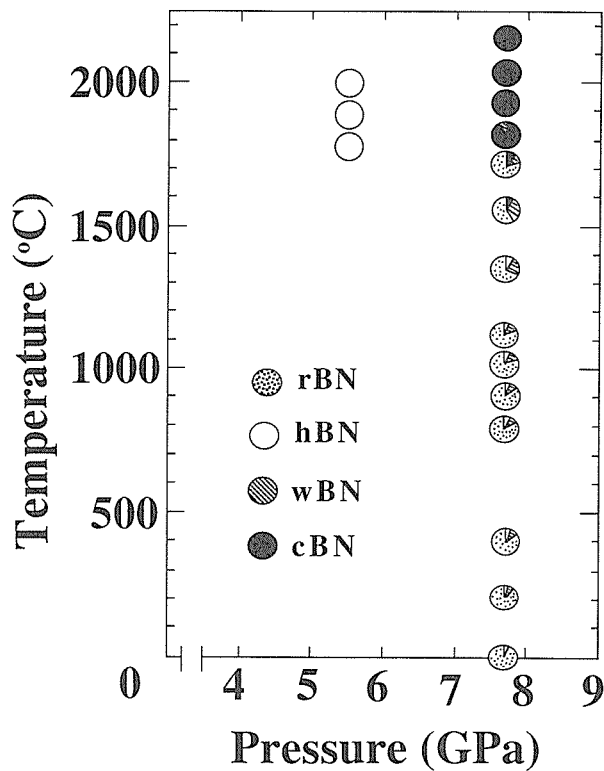


図4.41 高温高压処理した r-BN からの生成物 (FB30H ベルト装置からの回収実験)

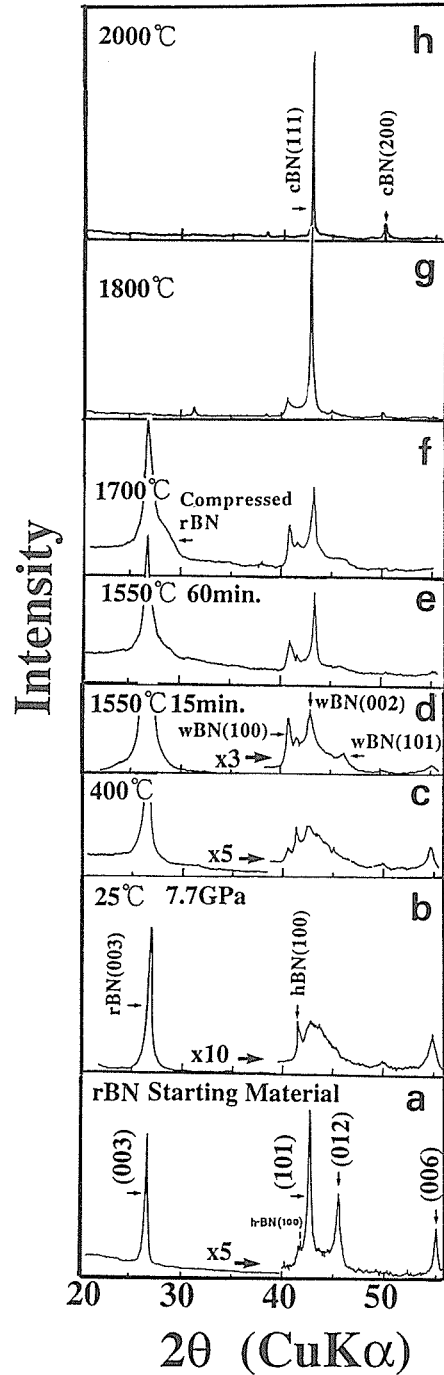


図4.42 回収試料の X 線回折パターン (出発試料 : r-BN, 高压装置 : FB30H)

が重なるために回収試料の X 線回折パターンから cBN の生成下限を正確に決めるのは難しい。一方、同時に処理した hBN 試料 (図4.31) と比較すると、rBN 試料は wBN の生成が低温側から生じており、試料が cBN 単相となるのに必要な温度は高温側にある。

一方、室温下での加圧に着目すると、回収試料の X 線回折パターンではその場観察で見られた wBN の生成が見られない。原因としてベルト型とキュービック型の加圧モードの違いが試料の転移機構に影響を及ぼしている可能性があるため、6 - 8 二段式高压発生装置に

より室温下での12GPa 付近迄の加圧実験を行った。先述したように6-8式加圧はMgOを圧力媒体とした4軸加圧であり、六方型加圧のモードに近い。6-8式加圧により得た試料の回収後のX線回折パターンを図4.43に示す。この場合、0.5GPa 付近で既にブロードニングが見られているが、この構造は室温下では12GPa 付近まで大きな変化を示さない。この結果はベルト型高压装置による結果と一致し、室温、12GPa 迄の回収実験からはその場観察実験で観測されたwBNの生成は見られなかった。

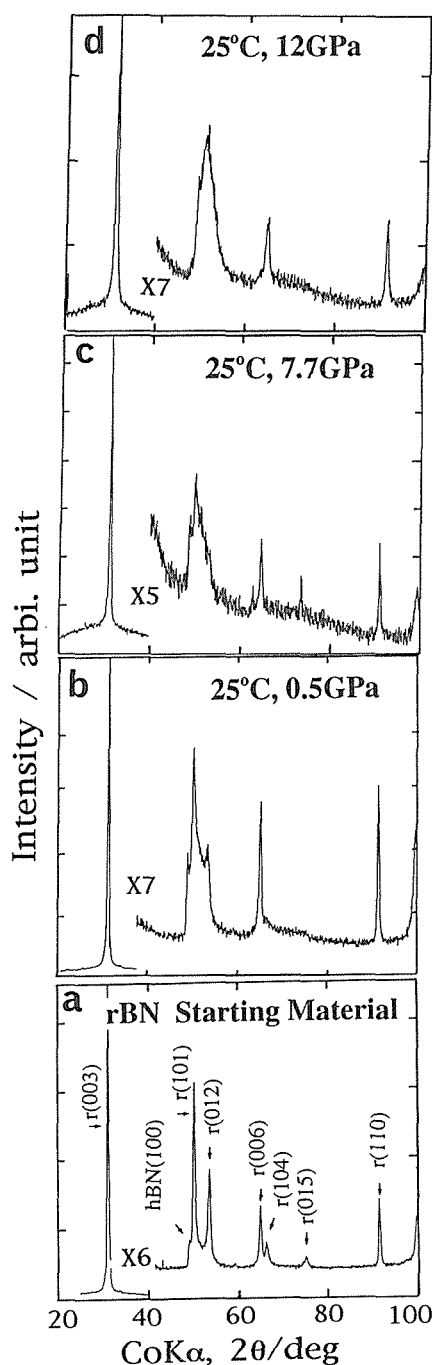


図4.43 回収試料のX線回折パターン(出発試料：r-BN、高压装置：6-8二段式)

尚、ベルト装置により5GPa、600°Cで高压高温処理した試料を回収して、8GPa、1300°Cで再度処理を施したが、未処理の試料と同様の結果が得られ、cBNは生成しなかった。このことは、その場観察のpath(3)で見られたブロードなピークからのcBNへの直接転移には高温での等温加圧プロセスが必要であることを意味しており、加圧モードの差異による転移挙動の違いを示している。

図4.44に急冷試料のSEM写真の例を示す。hBNに転換した試料は自形が発達しており、結晶性が向上している(同図：d)。一方、 $r \rightarrow w \rightarrow cBN$ では、試料の形状変化がわかりにくい(同図：a, b)、高温側でcBN粒子が焼結し始めている様子が示されている(同図：c)。

4.4.4 考察

今回観察されたrBN試料の第一の特徴としてはr(101)、r(012)回折線のブロードニングに代表される加圧のごく初期段階における構造変化が挙げられる。冒頭で紹介した過去の2種類の試料を用いた静的高压実験と比較した場合、今回得られた結果はパイロリテイクBN中のrBN成分を評価した研究¹⁵⁾と一部共通している。PetrushaとSvirid¹⁵⁾は7.7GPa、300K付近よりrBNからwBNの回収を報告している。室温付近の圧縮によりwBNを回収している点が今回の結果と異なるが、用いられたrBN出発物質の純度や結晶性の差による影響の可能性があり、また実験の詳細が不明であるために結果の詳細な比較は難しい。しかしながら彼らはrBNから二層構造の黒鉛類似の中間相を経てwBNが生成すると主張しており、今回の初期加圧により乱層化を呈した試料についても黒鉛類似の中間相とする解釈は有力なものと考えられる。rBNとhBN構造の差はABC周期とAB周期の違いにあるが、BN六角網面の穴同士が単純に積み重なるhBNと比較するとBN六角網面の中央直下にB原子、直上にN原子の位置するrBNの構造はむしろ黒鉛の構造に近いと云える。

その場観察のpath(3)において、室温で観察されたブロードな構造からのwBN相への転移が、600°Cの等温加圧では観察されなかった。可能性としては圧力媒体のせん断強度が加熱とともに変化した結果、試料に及ぼされる圧力の異方性が変化していることが考えられる。室温での加圧ではせん断応力が強く、これはBN網面相互のずれや回転をサポートする。このために試料は初期の三層周期の菱面体晶構造から上述したように

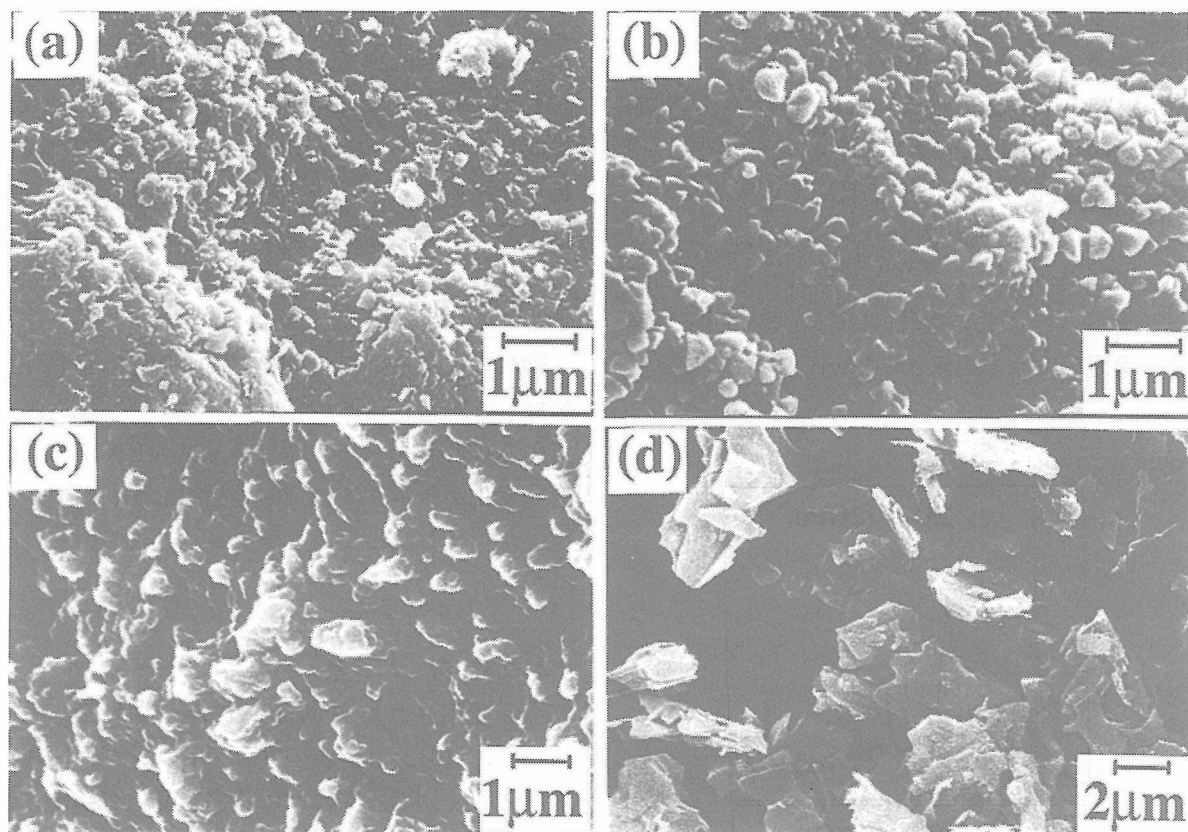


図4.44 高温高压処理したrBN試料のSEM写真

- (a) 7.7GPa, 1550°C 15min.
 (b) 7.7GPa, 1700°C 15min.
 (c) 7.7GPa, 2050°C 15min.
 (d) 5.5GPa, 2000°C 15min.

二層周期で黒鉛類似の構造を経由して圧縮によりwBN構造に変化する。そしてこれは準安定ながらいったんwBNとなれば、その後は1300°C付近まで変化は起きない。一方、高温下で加圧した場合は試料に作用するせん断応力が相対的に小さいため、黒鉛類似の構造とはならず、三層周期をある程度維持した構造のまま加圧される。そしてこれを所定の圧力下で更に加熱することにより、転移の容易なcBNに1200°C付近で直接変換すると考えられる。初期加圧によるBN網面間相互のずれにより、層間の周期は初期の三層周期と二層周期が混在した状態に変化すると推察される。そしてその混在の程度より、その後の転移形態が変化しているように見受けられる。

このような比較的高温下(600°C等)での等温加圧過程における相変化の挙動は、急冷実験では圧力の変動に対しての見積もりがきわめて難しいため、まさにX線その場観察においてのみ、その評価が可能である。今回室温の加圧プロセスと高温下での加圧プロセスで異なる結果が得られたが、このような現象は炭素あるいはBNの転移挙動を評価したこれまでの報告には見

られない。この原因は圧力媒体のソフトニングによるせん断応力の緩和によるものである可能性が高く、応力状態の適切な評価が今後重要になるものと考えられる。工学的な側面としては、これまでの室温加圧→加熱のプロセスの他に高温下での等温加圧プロセスを導入することは、今回のように準安定相の析出を抑制した上で所望の高圧相を得る等の目的では有効であると考えられる。

一方、室温でその場観察されたwBNへの相転移が、室温からの回収試料中からは見いだされなかった。このことは室温において観測されたwBN相が高圧下でのみ安定であり、圧力の解放に伴いブロードなピークを有する構造に逆転移する可能性を示している。黒鉛から室温下の加圧により転移した六方晶ダイヤモンドは除圧により初期の黒鉛構造に逆転移することが知られている^{22,23}。室温下での $r \rightleftharpoons w$ BN転移の際も黒鉛類似の二層周期構造を経由すると仮定すれば、これにより生成したwBNも六方晶ダイヤモンドと同様の振る舞いを示すかもしれない。今回のその場観察実験では室温下の除圧過程における相転移挙動の観察を行わなかつ

たが、以上に述べた w-rBN 転移過程について、その場観察による詳細な追試を行う必要がある。

これに対して12GPaまで室温で加圧処理した hBN からは wBN が回収されている。このことは室温のその場観察で見られた、rBN から生成した wBN 相は hBN から転移した wBN 相とは異なる因子を持つことを示唆している。Solozhenko¹⁰⁾らは CVD 法で得た pBN 中に含まれる rBN から転移した wBN は多くの歪みや欠陥を含んでおり、熱的に極めて不安定であることを報告している。また既に述べたが、図4.36に示したように w(002)の加熱に伴う変化は rBN から生成した場合と hBN から生成した場合とは異なっている。hBN から wBN への転移は層間を縮小して平面結合を SP³四面体結合に変えれば成立し、c 軸方位は保存され h(002)は w(002)と平行になる。これに対して黒鉛から六方晶ダイヤモンドが生成するには graphite(002)と h-Diamond(100)が平行になり、c 軸の向きは90°変換することになる^{22,23)}。rBN は hBN と同様にカプセル充填時に c 軸への選択配向をしていると見られる。rBN の層間周期構造が初期加圧により黒鉛類似に変化して、これが加圧により wBN に転移するとしたとき、生成した wBN は hBN から生成した場合と比較して加圧軸方向に対する c 軸の向きが90°異なることになる。両者を比較した場合、この転移様式の違いが歪みや欠陥等の生成の差違をもたらす、特に低温度(室温)時の加圧—除圧過程における、構造的な安定性に影響を及ぼしている可能性がある。

以前に報告された、今回と同様の r-BN 試料を用いた衝撃加圧実験^{11,12)}との比較であるが、この方法では衝撃加圧前のある程度の静的予備加圧が試料充填の段階でなされていることに留意すべきであろう。初期の加圧段階で r-BN 試料の構造は既に一部乱層化していると予想され、低い衝撃圧力領域ではこの乱層化が単に助長された形で回収され、衝撃圧縮により顕著な構造変化は生じていない可能性が高い。更に衝撃圧が高くなったところでは w-BN が生成しており、この転移様式は今回の静的圧縮による場合と同様に黒鉛類似構造から w-BN への転移と推察される。40GPa以上の圧力領域で c-BN が生成するのは、乱層構造からの転移がエネルギー的に安定な c-BN に落ちつくのがこの衝撃圧力領域であることを示しているものと考えられる。一方衝撃温度を高く設定した場合には c-BN の収率が向上している¹²⁾。衝撃圧縮において衝撃温度を高くするためには試料の初期の充填率を低減する措置が採られる。rBN 試料の場合、この試料充填圧力が低いと出発

状態における結晶構造の乱層化の程度が低減して、三層周期の菱面体成分が残り、その結果 cBN 相の生成率が向上したのではないかと推察される。このように結晶方位に依存したマルテンサイト的な転移様式を実現するためには、層間結合力が弱い菱面体晶構造等の場合、初期の試料の充填方法や加圧モードに対して、c 軸への選択配向を高めた上で、なおかつ初期に乱層化を生じさせない等の配慮が重要であろう。

4.4.5 ま と め

- (1) その場観察によると、rBN は室温での加圧により0.2GPa程度の加圧により乱層化を生じ、7-8 GPa 付近で wBN に転移し始める。
- (2) wBN に転移した後は hBN を出発試料とした場合と同様の振る舞いを示し、8 GPa 領域では1350°C付近で cBN に転移する。
- (3) rBN は常圧、2000°Cで安定であるにも拘わらず、5 GPa、1000°C付近で hBN に転移する。これらの転移は静的加圧によるせん断応力の作用により促進されるものと考えられる。1500°C付近で回収された試料は自形が発達し、初期粒子よりも粒径が成長している。
- (4) 600°Cで等温加圧を行った場合には、室温の加圧で見られた wBN への転移が見られず、8 GPa 領域での加熱により直接 cBN に転移した。転移の直前の構造は cBN 転移に有利な何らかの層間秩序を有すると推定される。
- (5) ベルト装置及び6-8二段式加圧により加圧した回収試料からは、室温の加圧においてX線その場観察された乱層化に続く wBN への転移が認められなかった。室温下の加圧時には除圧により逆転移を起こす wBN 相が生じ、この構造は hBN から変換した場合とは異なる因子(安定性)を有している可能性がある。

超高压力ステーション以外の共同研究者

本研究の出発物質である rBN 試料は無機材質研究所第6 G 佐藤忠夫総合研究官により合成、提供された。その場観察実験は下村理・高エネルギー物理学研究所教授(元超高压力ステーション主任研究官)との共同で行われた。

謝 辞

高温高压X線その場観察実験を行うに当たり多くの御協力を賜りました、高エネルギー物理学研究所亀掛

川卓美博士，東京大学物性研内海渉博士（現原子力研究所），同，山片正明氏，東京工業大学工学部，中野智志氏（現無機材質研究所）に感謝いたします。また，6-8二段式高圧装置による高圧実験はロンドン大学地質学科で行われました。高圧装置の使用を快諾して下さいました同大学 A. P. Jones 博士に感謝いたします。

参考文献

- 1) F. P. Bundy and R. H. Wentorf, Jr., *J. Chem. Phys.*, 38, 1144 (1963).
- 2) F. R. Corrigan and F. P. Bundy, *J. Chem. Phys.*, 63, 3812 (1975).
- 3) 平岡秀雄, 福長 脩, 岩田 稔, 窯業協会誌 84, 163 (1976).
- 4) 市ノ瀬多章, 若槻雅男, 青木寿男, 圧力技術 12, 26 (1972).
- 5) A. Onodera, H. Miyazaki and N. Fujimoto, *J. Chem. Phys.*, 74, 15 (1981).
- 6) H. Sumiya, T. Seki, and A. Onodera, *Mat. Res. Bull.*, 18, 1203 (1983).
- 7) I. S. Gladkaya, G. N. Kremkova and V. N. Slesarev, *J. Less-Common Metals*, 117, 241 (1986).
- 8) V. L. Solozhenko, *High Pressure Res.*, 13, 199 (1005)
- 9) T. Sato, *Proc. Japan Acad.*, 61 Ser. B. 459 (1985).
- 10) 無機材質研究所研究報告書第66号「金属典型元素カルコゲナイドに関する研究」pp. 48 (1991).
- 11) T. Sato, T. Ishii, N. Setaka, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, C165 (1982).
- 12) T. Sekine and T. Sato, *J. Appl. Phys.*, 74, 2440 (1993).
- 13) A. Onodera, K. Inoue, H. Yoshihara, H. Nakae, T. Matsuda and T. Hirai, *J. Mat. Sci.* 25, 4279 (1990).
- 14) M. Ueno, K. Hasegawa, R. Oshima, A. Onodera, O. Shimomura, T. Kikegawa, H. Nakae, T. Matsuda and T. Hirai, *phys. Rev. B* 45, 10226 (1992).
- 15) I. A. Petrusha and A. A. Svirid, *High Pressure Res.*, 9, 136 (1992).
- 16) V. L. Solozhenko, I. A. Petrusha and A. A. Svirid, *High Pressure Res.*, 12, 347 (1994).
- 17) O. Shimomura, W. Utsumi, T. Taniguchi, T. Kikegawa, and T. Nagashima, *High pressure Res.: Application to Earth and Planetary Sciences*, ed. by Y. shono and M. H. Manghnani, (TERRAPUB, Tokyo/AGU, Washington, D. C. 1992) pp. 3.
- 18) 無機材質研究所研究報告書第63号「超高圧力技術に関する研究(第3報)」pp. 38 1990.
- 19) 山岡信夫, 赤石 実, 神田久夫, 大沢俊一, 谷口 尚, 福長 脩, 圧力技術, 30, 15 (1992).
- 20) A. Onodera, *High Temperature-High Pressure*, 19, 579 (1987).
- 21) M. Akaishi, T. Satoh, M. Ishii, T. Taniguchi, and S. Yamaoka, *J. Mat. Sci. Let.*, 12, 1883 (1993).
- 22) F. P. Bundy and J. S. Kasper, *J. Chem. Phys.*, 46, 3437 (1967).
- 23) T. Yagi, W. Utsumi, M. Yamakata, T. Kikegawa and O. Shimomura, *phys. Rev. B* 46, 6031 (1992).

5. BC₂N 系化合物の高圧合成に関する研究

5.1 金属触媒を用いた高圧相 BC₂N の合成

5.1.1 緒言

黒鉛には高圧相にダイヤモンド, hBN にも高圧相として cBN が存在し, これらの低圧相および高圧相は著しい構造類似性を有することから, 炭素, ほう素, および窒素からなる低圧相 B-C-N の存在が予想されていた。この視点から, 炭素, ほう素および窒素源として, 例えば炭化水素, 三塩化ほう素, アンモニア等のガスを用いて, 低圧相 B-C-N の合成が幾つかの研究グループによって報告されている¹⁻⁸⁾。これらの方法では, ほう素と窒素が選択的に反応して hBN を形成してしまう等の問題点があり, 均質な B-C-N 化合物を合成することが難しい。このような問題点を克服する目的で, 2種類の原料ガス, アセトニトリルと三塩化ほう素を用いる低温反応合成法が報告された⁹⁻¹⁰⁾。この方法の特長は, アセトニトリルの分解が起らない800~900°Cの低温領域で, hBN 等の副生成物を抑制することが可能な合成法である。さらに詳しい情報を得たい研究者は, グラファイト様 B-C-N の合成に関する詳しい解説¹¹⁾があるので参照されたい。

アセトニトリルと三塩化ほう素を出発物質に用いて合成した低圧相 BC₂N を7.7GPa, 2200°Cの条件で処理し, 立方晶 BC₂N の合成を試みた。その結果, 一部の BC₂N はダイヤモンド類似の立方晶物質に変換したが, ほとんどは未反応のままであった。低圧相 BC₂N の電気伝導性等の性質を検討し, BC₂N が hBN よりも黒鉛に近い性質を有することが明らかとなった¹¹⁾。黒鉛からダイヤモンドを高圧高圧下で合成する際に, 触媒として機能する Co を BC₂N に共存させた場合, 立方晶 BC₂N が合成可能かどうかたいへん興味深いテーマである。

このような視点で BC₂N を Co とともに高温高圧処理した。その結果, 目的とする立方晶 BC₂N は合成できなかったが, ダイヤモンドと cBN を同時に合成することができた¹²⁾。従来, Co を触媒に用い hBN を合成したとの報告は全く無いので, たいへん面白い実験結果である。

5.1.2 実験方法

アセトニトリルと三塩化ほう素を出発物質に, He をキャリアーガスに用い, Ni 基板上に800~1000°Cの条件

で低圧相 BC₂N を合成した¹²⁾。12時間反応させたところ, 基板上に合成された黒い膜は10~50μmの厚さのものであった。高温条件で合成すると, わずかに炭素に富んだ BC₂N が合成されたが, ほぼ定比組成に近い BC₂N が850°Cの条件で合成することができた。この条件で合成した膜を Ni 基板上から回収し, 窒素気流中1800°Cで熱処理後, メノウ乳鉢を用いて粉末にして, 高温高圧処理用試料とした。

圧力および温度測定とそれらの制御方法は第3章記載の方法と同じである。図5.1に高温高圧合成用試料構成を示す。図に示す Co 円板は, 約500mgの Co 粉末を成形して作製した。比較実験として BC₂N の組成になるように, 分光分析用黒鉛粉末(日本カーボン)と hBN 粉末(電気化学工業, GP, 脱酸素処理粉末)を秤量・混合し, 黒鉛-hBN 混合粉末を作製した。混合粉末および BC₂N 粉末を5.5GPa, 1400~1600°Cの条件で, 20分間処理した。また, ダイヤモンド合成触媒の Co の代わりに, hBN から cBN 合成触媒の Mg₃BN₃粉末を用いて, 同様な圧力, 温度条件で BC₂N, 混合粉末および hBN 粉末を処理した。

高温高圧処理後の試料は, 熱塩酸中で処理して, 金属 Co を除去した。また, 必要に応じて, 未反応の BC₂N を除去するため, さらに熱混酸(硫酸+硝酸)で処理した。酸処理後の試料は, 光学顕微鏡, SEM, X線回折計および電子顕微鏡を用いて調べた。

5.1.3 実験結果と討論

図5.1に示す試料構成を用い, BC₂N および黒鉛を5.5GPa, 1400°C, 1500°C, 1600°Cの条件で20分間処理した。回収試料を熱塩酸で処理し, Co を除去した。いずれの試料にも, 図5.2(b)に示すように, ダイヤモンドライクの二つの立方晶結晶の回折線が認められた。これらの結晶の格子定数を測定した結果を表5.1にまとめて示す。この結果から明らかかなように, 立方晶相の一つはダイヤモンドで, 他は cBN であることを強く示唆している。この事実を確かめるために, 5.5GPa, 1500°Cの条件で20分間処理した試料の EELS (electron energy-loss Spectra) を測定した。20個の結晶粒子を調べた結果, 炭素, ほう素, 窒素の3元素を同時に検出できた粒子は全く無かった。いずれも炭素原子のみ

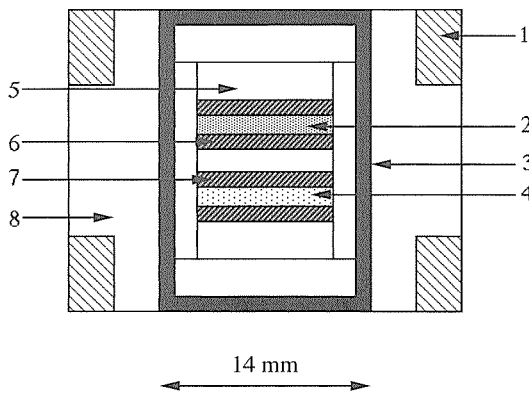


図5.1 Bc₂N の高温高压処理用試料構成における試料近傍拡大図

1 : スチールリング, 2 : Bc₂N 粉末, 3 : 黒鉛ヒーター, 4 : 黒鉛 hBN 混合粉末等, 5, 8 : NaCl-10wt% ZrO₂, 6, 7 : Co 粉末成形体

表5.1 5.5GPa, 1400~1600°C, 20分間の高温高压処理によって, 低压相 BC₂N から得られた立方晶相の格子定数

Phase	Temp (°C)		
	1400	1500	1600
A	3.6162(3)	3.6169(4)	3.6162(3)
B	3.5656(5)	3.5660(3)	3.5662(5)

ダイヤモンドおよび cBN の格子定数は, 各々 a = 3.5667 Å および a = 3.6158 Å である。

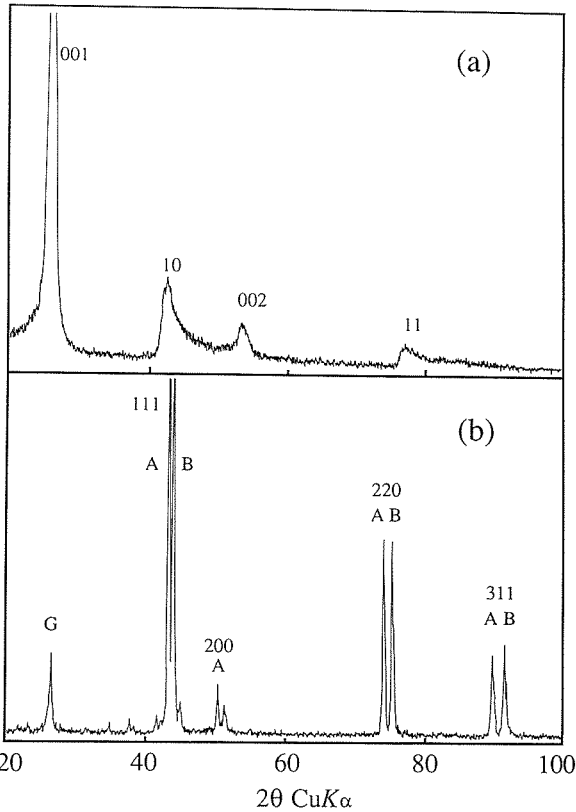


図5.2 Bc₂N の高温高压処理前後の X 線回折図形。

(a)出発物質, (b)5.5GPa, 1500°C, 20分間の条件下 Co と処理後, 熱塩酸処理した試料。

からなる結晶か, ほう素と窒素の2原子からなる結晶であった。図5.3と図5.4に炭素からなる結晶およびほう素と窒素からなる結晶の K 吸収端近傍の EELS スペクトルを各々示す。これらの図から明らかなように, 黒鉛型構造の sp²混成による π* のピークは全く観測されず, sp³混成による σ* のピークのみ観測された。これらの結果から, 3種類の元素はダイヤモンド型の結合

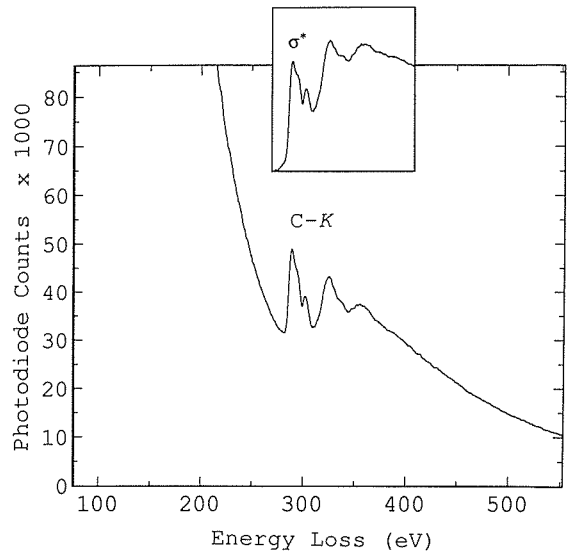


図5.3 炭素からなる結晶の K 吸収端近傍の EELS スペクトル

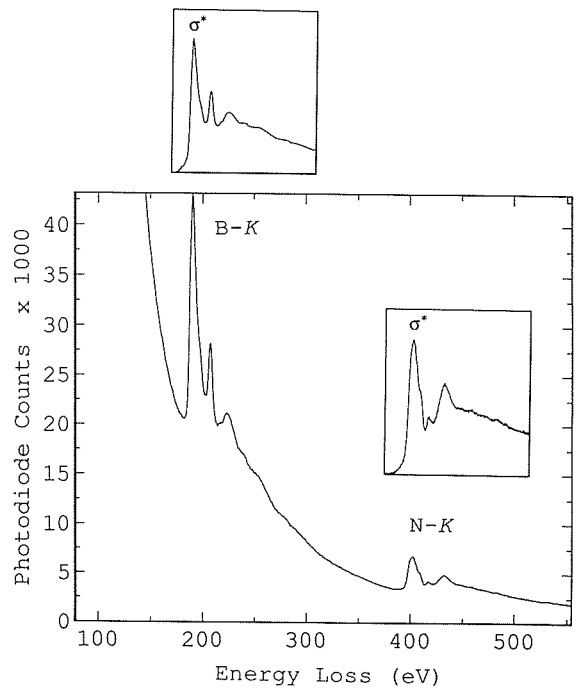


図5.4 ほう素と窒素からなる結晶の K 吸収端近傍の EELS スペクトル

様式を有することから、炭素はダイヤモンドであり、ほう素と窒素はcBNによるものと結論される。

上記のように、低压相 BC_2N を Co 円板ではさんで高温高压処理し、回収試料の格子定数および EELS 測定を行った結果、低压相 BC_2N から立方晶 BC_2N は合成できなかったが、ダイヤモンドと cBN を同時に合成することができた。反応のメカニズムは明らかになっていないが、低压相 BC_2N が Co に溶解して析出する際に、ダイヤモンドと cBN に分晶したものと考えられる。少なくとも、本実験条件では、立方晶 B-C-N 化合物よりもダイヤモンドと cBN に分晶する方が熱力学的に安定であることを示唆している。

ダイヤモンドと cBN からなる試料の形態や粒子径を調べるために、図5.2(b)に示す試料を SEM 観察した。図5.5に示す SEM 像から、立方晶結晶特有な自形面を有する結晶で、その粒子径はサブミクロンから $5\ \mu\text{m}$ の大きさのものであった。これらの結晶粒子中で、どの結晶粒子がダイヤモンドで、どの結晶粒子が cBN に対応するか明らかではない。今後、走査型オージェ分光スペクトル等の測定を各粒子について行えば、各結晶粒子がダイヤモンドか cBN か識別可能となると考えられる。小さい結晶が cBN 対応し、大きな結晶がダイヤモンドに対応するのかまたは全く逆なのか明らかになれば、生成のメカニズムを考える上での一助になるものと考えられる。

黒鉛は Co に溶解するが hBN は溶解しないため、ダイヤモンド合成触媒の Co や Ni は、hBN から cBN 変換に有効な触媒として機能しないと考えられていた。このことを確かめるために、黒鉛粉末と hBN 粉末を 1 :

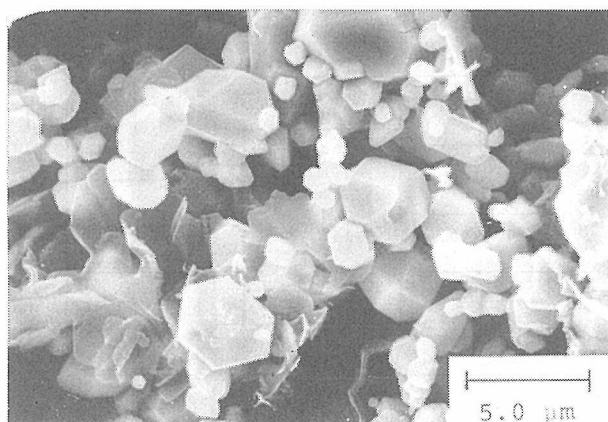


図5.5 5.5GPa, 1500°C, 20分間, Co と処理した BC_2N 試料の SEM 像
数多くの自形面を有する立方晶結晶は、ダイヤモンドまたは cBN に相当する

1 になるように秤量・機械的混合して、この混合粉末 (BC_2N 組成に相当する) と低压相 BC_2N を同一試料に組み込んで、5.5GPa, 1500°Cの条件で20分間処理した。回収試料から Co を除去し、両試料の X 線回折図形を測定した。混合粉末からはダイヤモンドと黒鉛様物質の回折線が検出され、cBN は全く認められなかった。この黒鉛様物質の回折線はほとんど未反応 hBN によるものである。一方、低压相 BC_2N からは、ダイヤモンド、cBN およびわずかに低压相物質の回折線が認められた。B, C, N の 3 元素が原子レベルで均質に混じっている低压相 BC_2N は、Co 触媒に溶解するため、ダイヤモンドとともに cBN を合成することができるが、黒鉛と hBN の機械的混合粉末の hBN は Co と全く反応しないか反応が十分でないため cBN を合成することは難しいことなどが両物質の大きな違いであると考えられる。

ダイヤモンド合成触媒の一つである Co を BC_2N に共存させて高温高压処理すると、ダイヤモンドと cBN を同時に合成することができた。cBN 合成触媒を低压相 BC_2N に共存させて処理した場合、同様な反応が起るかどうかたいへん興味深い。そこで、合成触媒の一つである Mg_3BN_3 を用い¹³⁾、 BC_2N および hBN を同時に試料に組み込み、6 GPa, 1600°Cの条件で20分間処理した。回収試料を光学顕微鏡、X 線回折計等を用いて調べた。その結果、 BC_2N と触媒との反応は全く認められず、ダイヤモンドや cBN は回収試料中に確認できなかったが、hBN 試料は cBN に完全に変換していた。これらの結果から、出発物質の低压相 BC_2N は、黒鉛および hBN の微細結晶の混合物でなく、炭素、ほう素、窒素が原子レベルで均質に分布している“B-C-N 化合物”であることを強く示唆している。

5.1.4 結 論

立方晶 BC_2N の合成を目的に、低压相 BC_2N を Co とともに5.5GPa, 1500°Cの条件で20分間処理した。その結果、目的の立方晶 BC_2N は合成できなかったが、ダイヤモンドと cBN を同時に合成することができた。 BC_2N 組成になるように秤量・混合した黒鉛-hBN 混合粉末を同一条件で処理したが、cBN 結晶は全く認められず、ダイヤモンド結晶のみ確認できた。このことは、低压相 BC_2N が黒鉛および hBN の微細結晶の混合物でなく、炭素、ほう素、窒素が原子レベルで均質に分布している“B-C-N 化合物”であることを強く示唆している。

低压相 BC_2N および hBN に Mg_3BN_3 を共存させて、

6 GPa, 1,600°Cの条件で20分間処理した。低压相 BC_2N は触媒と全く反応せずに出発物質のままであったが、hBN は完全に cBN に変換していた。このことから、少なくとも高压相転移という観点からは、低压相 BC_2N は hBN よりも黒鉛に近い性質を持っていることが明らかとなった。これは、低压相 BC_2N の電気伝導性等の性質が hBN よりも黒鉛に近いとの結果とも矛盾しない。

次節で述べるように、この低压相 BC_2N を更に高压高温の7.7GPa, 2400°Cの条件で無触媒で処理したところ、ダイヤモンドと cBN の両高压相へ直接転移した。第2章記載の高温高压装置の開発が順調に進めば、さらに高压条件の10GPa 領域で、立方晶 B-C-N 結晶の合成やこれらの焼結体の合成を目的に、広範囲な温度条件下での“B-C-N 化合物”の挙動を調べることは今後の課題として重要である。

参考文献

- 1) T. A. R. BadzianKosolapova et al., Metall., 1 (1971) 27.
- 2) A. R. Badzian et al., E. Khim. Suyaz. poluprov. Polumetall., 362 (1972).
- 3) S. H. Chen and R. J. Diefendorf, Proc. 3rd Int. Carbon Conf., Baden-Baden, (1980) pp. 44.
- 4) R. B. Kaner et al., Mater. Res. Bull., 22 (1987) 399.
- 5) A.W.Moore et al., J. Appl. Phys., 65 (1989) 5109.
- 6) F.Saugnac and A. Marchand, C.R.Acad. Sci., Ser. 2, 310 (1990) 187.
- 7) F. Saugnac, F. Teyssandier and A. Marchand, J. Phys. IV, 1 (1991) C2-673.
- 8) T. M. Besmann, J. Am. Ceram. Soc., 73 (1990) 2498.
- 9) J. Kouvetakis et al., Synth. Met., 34 (1989) 1.
- 10) T. Mitsuhashi et al., Proc. JSTP, 11 (1990) 433.
- 11) 佐々木高義, ニューダイヤモンド, 10 (1994) 14.
- 12) T. Sasaki et al., Chem. Mater., 5 (1993) 695.
- 13) S. Nakano, H. Ikawa and O. Fukunaga, J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992) 240.

5.2 直接変換法による立方晶 B-C-N 系高压相の合成

5.2.1 はじめに

前節では、黒鉛状 BC_2N をダイヤモンド合成溶媒である Co と共存させることにより、5.5GPa, 1500°Cの条件で、ダイヤモンドと cBN に転移させることができることを報告した。本研究では、この黒鉛状 BC_2N を単味でさらに高温高压の条件で処理し、溶媒を介さない直接変換により、立方晶相 B-C-N への相転移を試みた。また、本実験の結果より、高温高压下における立方晶 B-C-N 系化合物の相安定性について明らかにし

た^{1,2)}。

5.2.2 実験方法

出発試料の黒鉛状 BC_2N は前節と同様に合成された。その XRD パターンは、c 軸方向の配列が乱れた低結晶性黒鉛と同様の構造、いわゆる turbostratic 構造を示す。得られた黒鉛状 BC_2N は、残留揮発成分を除去するために、メノー乳鉢で粉碎後、窒素雰囲気中で1800°C, 2時間の前処理を行った。これによる組成変化、X 線回折パターンの変化は認められなかった。

試料はモリブデン製カプセルにペレット状に充填され、図5.6に示すような高压セルに挿入された。比較的大きな試料容積(約85mm³)を長時間安定に高温高压条件に保持するために、高温高压処理にはベルト型高压装置(FB30H)を用いた。処理条件は、7.7GPa, 2000-2400°C, 15-60分とした。この条件では、hBN は完全に cBN に直接変換する³⁾が、黒鉛からダイヤモンドへの直接変換は起こらない。従って、黒鉛状 BC_2N が黒鉛と hBN の中間的な化合物であるとすれば、直接変換に適切な処理条件である。

回収試料は、粉末 X 線回折(XRD)による同定を行った。複数相の解析では、中間ローレンツ関数を用いたプロファイル・フィッティング法⁴⁾により、ピーク分離を行った。変数は、バック・グラウンドのほか、各ピークについてピーク位置、半価幅、積分強度の3変数を用いた。分離された各ピークについて、格子定数・結晶子サイズなどを算出した。ピーク位置の内部標準にはシリコン粉末を用いた。

生成物の微細組織および組成分布を観察するために、酸処理により出発試料の黒鉛状成分を除去した。2300°C以下で高温高压処理された試料はこの酸処理中に粉末

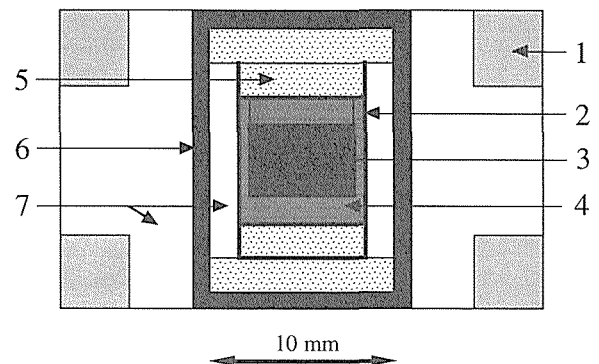


図5.6 試料構成図。1 : SUS リング, 2 : モリブデン箔, 3 : 試料(黒鉛状 BC_2N), 4 : モリブデン・カプセル, 5 : NaCl+20wt % ZrO_2 圧力媒体, 6 : 黒鉛ヒーター, 7 : NaCl+10wt % ZrO_2 圧力媒体。

状になったが、2400°Cで処理された試料は回収されたペレット状のままであったので、機械的に破断し、その破断面を酸処理後に観察した。微細組織は走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。元素分布の分析はオージェ電子分光 (AES) により行った。AES 測定では、あらかじめアルゴンビームで試料表面のエッチングを30分間行った後に、元素の分布状態を調べ、さらに典型的な箇所を点分析を行った。組成標準試料には、黒鉛状 BC_2N を用いた。さらに、微細結晶を個別・直接的に観察するために、電子プローブを直径約0.5nmに絞ることが可能な高分解能の透過型電子顕微鏡 (TEM) を用い、格子像の観察と電子線エネルギー損失分光 (EELS) 測定による元素分析を行った。

5.2.3 実験結果および考察

(1) XRD による生成物の温度依存性の評価

15分の高温高压処理による回収試料の XRD パターンを、反応温度とともに図5.7に示す。2000°Cで処理された試料は、出発試料の黒鉛状 BC_2N のパターンから変化はなかった (図5.7(a))。2150°Cで処理された試料には、同図(b)の黒丸で示した新しい回折線が現われた。これらはダイヤモンドないしは cBN の回折線の位置に相当しており、ダイヤモンド状の立方晶相が生成したことを示している。反応温度の上昇により、この相転移はさらに進行した。2300°Cでは、同図(c)に示すように、未反応黒鉛状 BC_2N とともに $d=3.1\text{Å}$ ($2\theta=28.8^\circ$) 付近に回折線が見られた。これは、黒鉛および hBN から直接変換によりそれぞれダイヤモンドおよび cBN を合成する際、反応温度が十分高くない条件で現われる compressed graphite⁵⁾、compressed hBN⁶⁾ と呼ばれるものに対応している。2400°Cでは相転移が完了し、黒鉛状 BC_2N は全て立方晶相に相転移した (同図(d))。以上の結果から、黒鉛状 BC_2N は、7.7GPa、2150°C以上でダイヤモンド状立方晶相へ直接変換し、2400°C、15分で反応が完了することが明らかとなった。

生成した立方晶相の回折線は、先端がシャープではなく、生成物が複数相の混合物である可能性を示している。とりわけ2400°Cで生成した立方晶相は大きく2本に分離しており、反応温度の上昇とともに生成する立方晶相が二成分に分離する傾向を示している。

(2) XRD 図形のプロファイル・フィッティングによる生成相の同定

得られた立方晶相の XRD 図形はいずれも複数相の存在を示唆していたため、XRD 図形のピーク分離を行い、生成相の詳細な同定を行った。図5.8(a), (b)は2300°C、

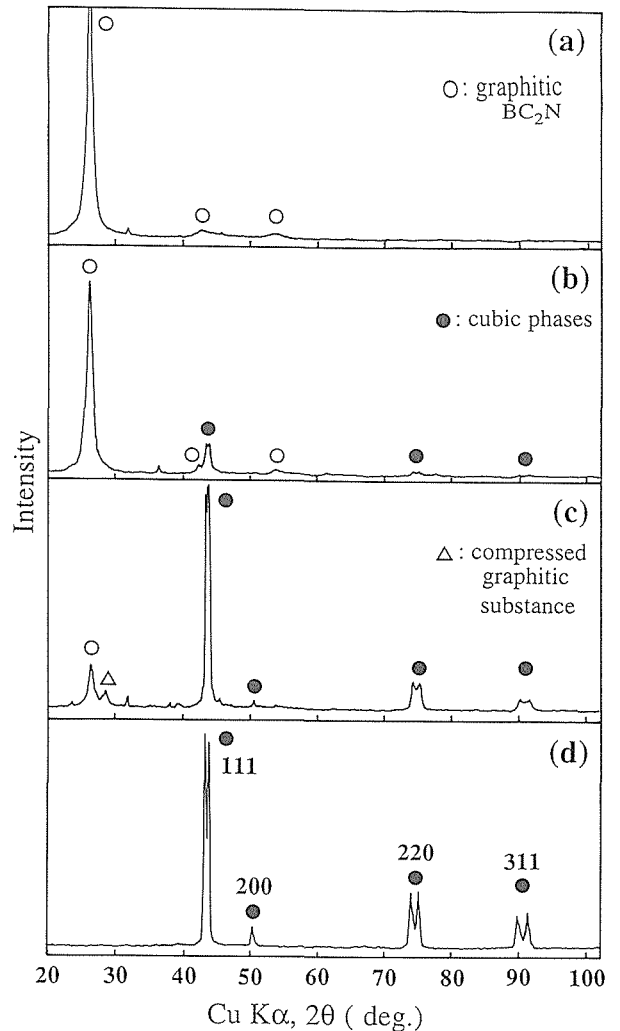


図5.7 回収試料の粉末 XRD 図形。反応条件は7.7GPa, (a) 2000°C, (b)2150°C, (c)2300°C, (d)2400°C, 各15分。

15分で生成した立方晶相 (図5.7(c)) の111回折線について、各々2相ないし3相を仮定して行ったプロファイル・フィッティングの結果である。2相仮定では測定された回折線と計算値との誤差が大きく、測定線を再現できない。それに対し、3相仮定では回折線と計算値の良く一致した結果が得られた。220, 311, 400, 331回折線についても同様の結果が得られた。これは、生成した立方晶が少なくとも3相の混合物からなることを示唆している。本稿では、これらの3相を低角側から順にA, B, C相と呼ぶ (図5.8(b)中に示した)。2300°Cで処理された他の試料の中には中央に位置するB相の存在をより強く示すものもあり (図5.8(c))、このことからA, Cの2相以外にそれらの中間的なB相が存在することは明らかである。200回折線のみは1成分でカーブ・フィットされ、計算された格子定数はA相に一致したことから、B, C相は200回折がないことがわかった。また、2400°Cで処理された試料は、主要にはAおよびC相からなっており、B相の減少が認

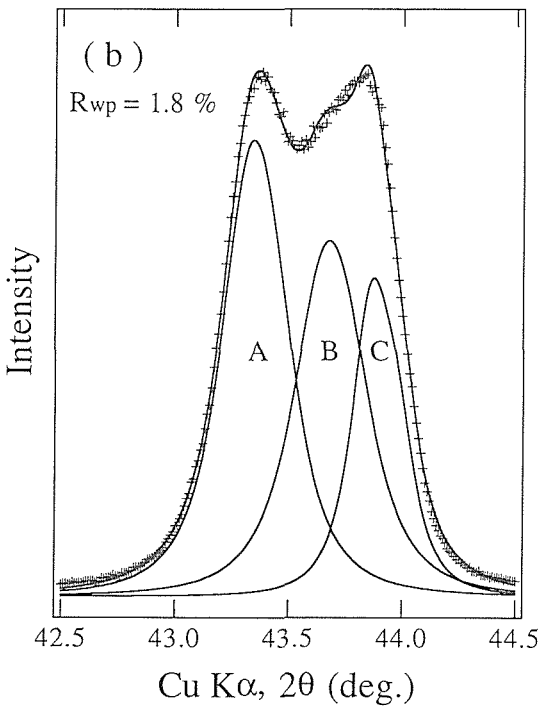
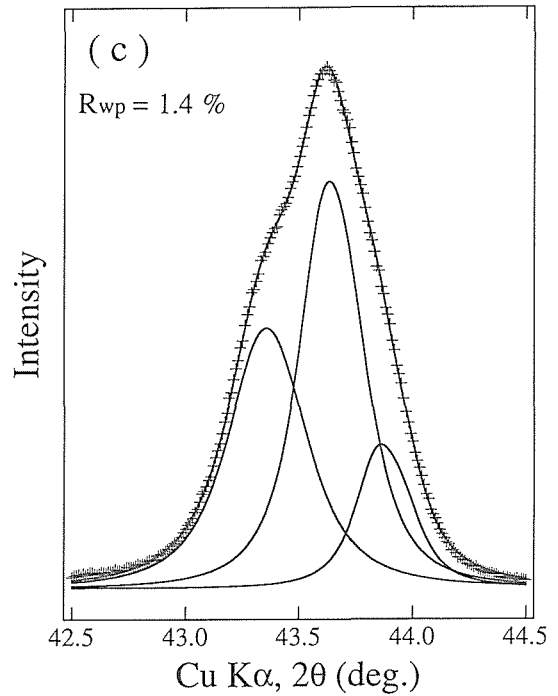
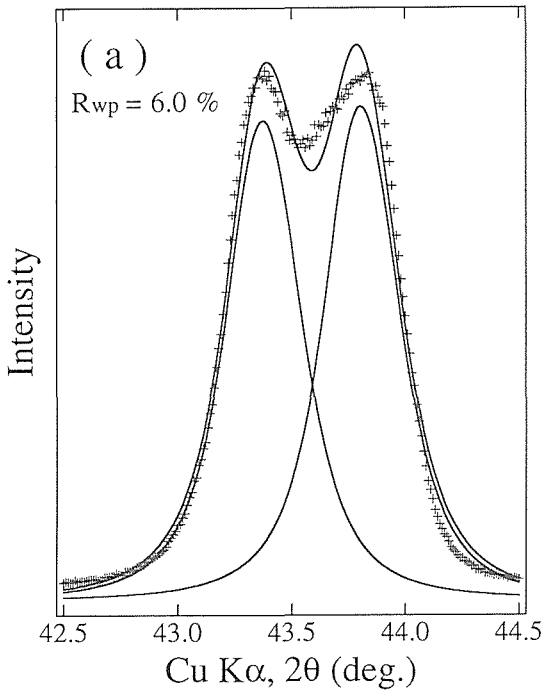


図5.8 7.7GPa, 2300°C, 15分で生成した立方晶相の111回折線のプロファイル・フィッティング。(a), (b)は図5.7(c)で示した試料をそれぞれ2成分, 3成分で仮定した結果。十字線(+)は測定値, 実線は計算値を示す。Rwは重み付き残差を示す。A, B, Cは各々A相, B相, C相を表わしている。(c)はB相が顕著に見られる試料の例。

められた。

ピーク分離によって得られた結果から格子定数を求め、反応温度との関係を示したのが図5.9である。A相の格子定数は反応温度に依存せず、ほぼcBNの格子定数に一致している。C相の格子定数はダイヤモンドよりもやや大きく、反応温度の上昇に伴い、ダイヤモンドに近づいている。先述のように200回折線がA相には存在しC相に存在しないことは、cBNが200反射を持つのに対し、ダイヤモンドの200が禁制反射であることに

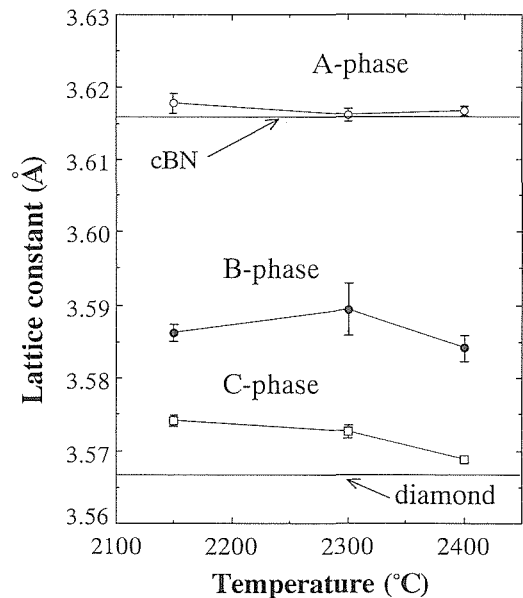


図5.9 ピーク分離により得られたA, B, C相の格子定数と反応温度との関係。いずれも7.7GPa, 15分で生成。

対応している。B相の格子定数は、ダイヤモンドとcBNとの中間値となっており、B相がB, C, Nの三元素からなる立方晶相であることを強く示唆している。この組成については、ダイヤモンドとcBNとの間に Vegard 則が成立すると仮定すれば、 $BC_2N \sim BC_4N$ であると

推定される。B相に200回折が見られないことは、ダイヤモンド構造中においてB, C, N三元素が秩序配列していないことを示していると考えられる。

次に、分離されたピークの半価幅から、Scherrerの式を用いて求めた平均結晶子サイズを表2に示す。2150-2300°Cで生成した結晶の平均粒径は数十nmと求められた。2400°Cでは顕著な粒成長が示され、この温度での拡散速度の大きな上昇が推測される。この拡散速度の上昇により、2400°Cにおいては、compressed graphite状の成分が消失し、全ての黒鉛状BC₂Nが立方晶相に相転移したとすることができる。2相分離の傾向が2400°Cで明確になっていることも、同様の理由であると思われる。

これらの結果から、この反応と生成相は次のように解釈することができる。2150-2300°Cにおける直接変換によって生成した立方晶相は、cBN(A相)、立方晶B-C-N(B相)、少量のBとNを含んだダイヤモンド(C相)の三相からなる混合物である。反応温度が2400°Cに上昇すると、粒成長が進行するとともに、立方晶B-C-Nは減少し、C相はほぼ純粋なダイヤモンドになる。これは、拡散の進行とともに、cBNとダイヤモンドの2相に分離する傾向があることを明確に示している。

(3) SEMによる微細組織の観察

生成物の微細組織の形態変化を観察し、XRDから導かれる結果との対応を見た。図5.10に生成した結晶のSEM像を示す。2300°C、15分で生成した結晶は、粒径数+ないし100nmの微結晶の集合体からなっている(図5.10(a))。これは、半価幅から求められた平均結晶子サイズの結果と良い一致を示している。この極めて微細な結晶は、固相転移による生成であることを反映していると思われる。相転移の完了する2400°C、15分で生成した結晶は、顕著な粒成長を示しており、大きなものでは約500nmに成長した結晶も認められる。このような2400°Cにおける顕著な粒成長も、計算された結晶子サイズからの結論と一致している。反応時間が15分から60分に長くなると、成長した結晶の粒径には大きな変化は見られないが、成長した結晶の割合は増大し

表5.2 Scherrerの式を用いて回折線の半価幅から計算された各相の平均結晶子径(単位: nm)。括弧内は標準偏差を表わす。

Temp(°C) \ phase	A	B	C
2150	21(2)	19(9)	41(12)
2300	24(4)	19(7)	37(9)
2400	40(7)	18(4)	86(20)

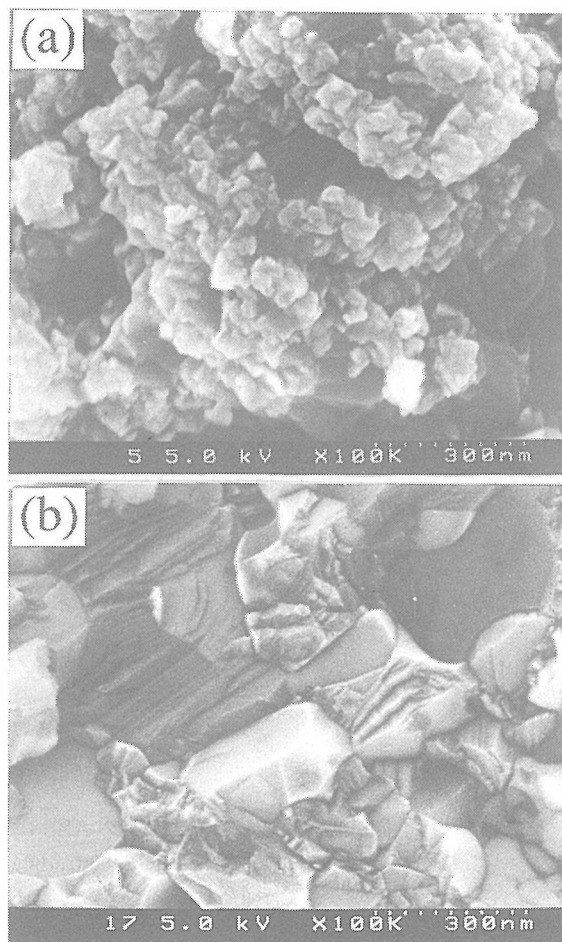


図5.10 生成した立方晶相のSEM像。反応条件は7.7GPa, (a) 2300°C, 15分, (b)2400°C, 60分。

ている(図5.10(b))。

2400°Cで得られた試料は焼結体状のペレットとして回収され、またXRDからは主にcBNとダイヤモンドからなることが示された。このことから、cBNとダイヤモンドとの複合焼結体としての期待が持たれる。しかし、図5.10(b)に示された破面は粒界破壊を示しており、粒子間結合はあまり強固ではないことを表わしている。

(4) AESによる元素分布状態の観察

出発試料の黒鉛状BC₂Nについては、B, C, N三元素は、本測定条件では均一に分布していた。2300°C、15分、および2400°C、60分の高温高压処理で生成した結晶の元素分布像を各々図5.11(a), (b)に示す。2300°C、15分の結晶は、部分的に元素の不均一化が起こっているものの、全体的には三元素が均一に分布している。反応温度を2400°Cに上げると、元素分布の不均一が顕著になる。BとNの位置は対応しており、BおよびNの多い部分とCの多い部分との二領域に分離したことがわかる。従って、2400°CでcBNとダイヤモンドとの2相へと相分離する傾向は、AESによる元素分布測定

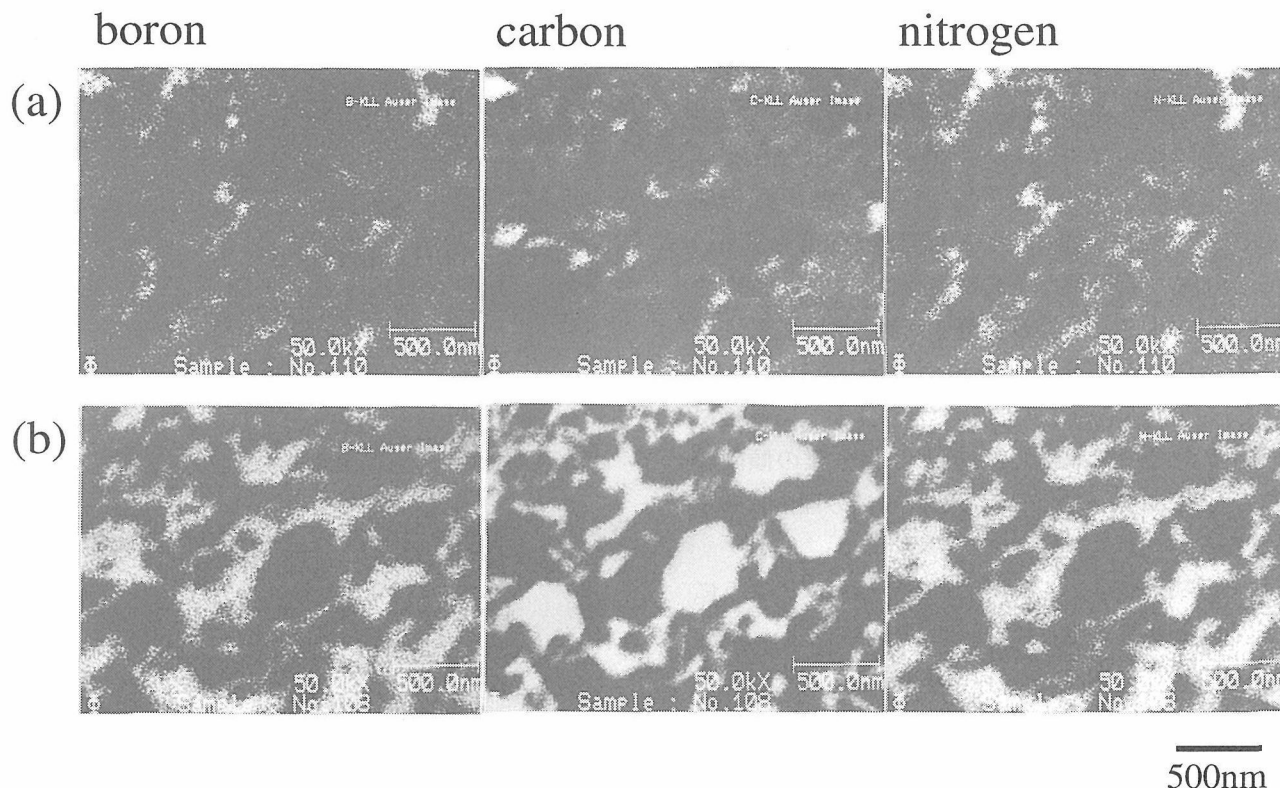


図5.11 生成した立方晶相の AES による元素分布。生成条件は、(a)7.7GPa, 2300°C, 15分, (b)7.7GPa, 2400°C, 60分。左から順に炭素, ほう素, 窒素の存在位置を明点で示す。

からも明らかとなり, XRD の結果に対応している。元素の片寄った領域の大きさは, SEM 観察された結晶径にほぼ対応しており, 一つの領域が成長した一つの結晶を表わしていると思われる。

次に, この元素分布の中で特徴的な部分にスポットを当てて定量分析を行い, その結果を表5.3に示した。表5.3, (a)は2300°C, 15分の試料について, 適当な5箇所を測定した元素比の平均値である。AES による定量性の精度がそれほど高くないことを考慮すれば, ほぼ BC_2N 比を示していると考えてよい。表5.3(b)は, B/Nが多い部分, Cが多い部分, さらにその様な元素分離が明確でない B/C/N 部分の3種の領域について, 各々5箇所を選択して定量した元素比の平均値である。B/N およびC部分の測定では, 複数の結晶からの情報となることを防ぐために, ビーム径10-20nm に対して十分に大きな100-500nm ほどに粒成長した結晶を選択し, その中央付近を測定した。この結果から重要であると考えられるのは, B/N が多い領域においても相当量のCが検出されている点である。すなわち, cBN と見られる結晶にも少なからぬ炭素が存在するということを意味している。XRD 測定による格子定数からは, 生成物はほぼ cBN とダイヤモンドからなることが示されているので, 化合物となっている可能性は否定され

表5.3 AES の点分析による生成結晶中の平均元素比。生成条件は(a)2300°C, 15分, (b)2400°C, 60分。いずれも5測定点の平均値。

sample	crystal ^a	element		
		B	C	N
(a)	B/C/N	1	1.8	1.1
(b)	B/N-rich		0.3	1.4
	B/C/N		1.6	1.2
	C-rich		7.5	1.0

^a B/N-rich, C-rich とは, それぞれ B/N, C が多く分布していた領域の結晶, B/C/N はそのいずれとも言えない領域の結晶の測定値であることを示す。

る。従って, 粒成長した cBN の中に極めて微小なダイヤモンド結晶が内包されている可能性がある。遅れて分離したダイヤモンド微小結晶が大きな cBN 成長結晶に内包されることは, 容易に理解できる。Cが多い領域においても B と N が同様に検出されていることから, 成長したダイヤモンド中にも微小 cBN 結晶が内包されている可能性が考えられる。

(5) TEM, EELS による立方晶 B-C-N の生成の確認

これまでの XRD, SEM, AES の結果から, 黒鉛状 BC_2N は直接変換により cBN とダイヤモンドへ2相分

離する傾向を示した。しかしその一方で、変換反応の過渡において、準安定的に立方晶 B-C-N が生成される可能性も強く示唆された。これを直接的に確認するために、微細結晶の TEM による観察、EELS による元素分析を行った。その結果、2300°C で生成した立方晶結晶の中には、ダイヤモンドや cBN とともに、ダイヤモンドに似た立方晶の電子線回折を示し、なおかつ B, C, N 三元素の σ 結合のみからなる単結晶が多数観察された⁷⁾。これにより、立方晶 B-C-N 化合物の結晶が存在していることが、直接的に明らかとなった。拡散の抑えられた反応条件下では、転移した立方晶相が出発試料の元素分布の影響を強く残し、立方晶 B-C-N として準安定的に生成したと考えられる。

(6) 黒鉛状 BC₂N の変換機構に関する総括

以上の結果を踏まえれば、本実験で観察された黒鉛状 BC₂N の立方晶相への直接変換機構は、以下のようによまとめることができる。黒鉛状 BC₂N は 7.7 GPa, 2150°C 以上で立方晶相へ相転移する。この相転移と同時に、ダイヤモンドと cBN に 2 相分離する方向で元素の移動がある。しかしながら、黒鉛状物質がダイヤモンド構造へ相転移する際に要する原子拡散距離に比較し、B-C-N 固溶状態から C と B/N が各々ダイヤモンドと cBN として結晶化・成長していくために要する拡散距離の方が、はるかに大きい。2150-2300°C では各元素の拡散速度が小さいために、出発試料である BC₂N の元素分布を大きく反映した立方晶 B-C-N 化合物が未分離のまま凍結され、分離したダイヤモンド・cBN とともに回収される。2400°C では拡散速度が十分速くなり、15 分の反応時間でも相転移が完了するとともに、安定相のダイヤモンドと cBN への相分離が顕著になる。

ところで、本実験条件で直接変換によりダイヤモンドが生成したことは、注目に値する。先述のように、この条件で黒鉛からダイヤモンドへの直接変換は起こらない。本実験の結果は、炭素を含む不安定化合物を出発試料に用い、その分解反応を利内することにより、比較的容易な高温高压条件で直接変換によるダイヤモンドが得られる可能性を示唆している。このようなプロセスは、ダイヤモンドや cBN の直接変換に新しい方向性を呈示するものとして、興味深い。

5.2.4 結論：B-C-N 系における熱力学的安定相と立方晶 B-C-N 化合物の生成条件

本研究において、黒鉛状 B-C-N 化合物である BC₂N を出発試料に用いても、立方晶ダイヤモンド構造への相転移に際しては、ダイヤモンドと cBN に相分離する

傾向があることが明らかとなった。これは、本実験条件における熱力学的な安定相が、立方晶 B-C-N ではなく、ダイヤモンドと cBN との 2 相共存状態であることを示している。Lambrecht ら⁸⁾によるエネルギー計算の結果もこれを支持するものとなっている。前節の BC₂N/Co 系反応によってダイヤモンドと cBN が生成した結果も、溶媒を介して熱力学的な安定相が析出したものと理解され、本研究の結果と一致している。

従って、立方晶 B-C-N 化合物を合成するためには、非平衡的な過程を経て準安定相として得ることになる。本研究の結果は、黒鉛状 B-C-N 化合物である BC₂N を、拡散速度の遅い条件で直接変換させることが有効であることを示した。しかし、本実験圧力 (7.7 GPa) では、相転移開始温度 (2150°C) において既にダイヤモンドと cBN への 2 相分離が進行し、立方晶 B-C-N を単相として回収することはできなかった。分離を防ぎ、単相の立方晶 B-C-N を得る手段としては、より高压下での変換に可能性がある。黒鉛および hBN の直接変換では、圧力の上昇とともに相転移開始温度は低下することが明らかになっている^{9,10)}。従って、黒鉛状 BC₂N においても、さらに高い圧力条件では 2150°C 以下で相転移が起こり、拡散による相分離をほとんど伴わずに立方晶 B-C-N 化合物が得られると予想される。近年、黒鉛状 BC₂N に約 30 GPa の衝撃圧縮を加え、立方晶 B-C-N を得たという報告がなされた¹¹⁾。これは、高压力と短い反応時間により元素の拡散が少ないまま立方晶相が凍結されたものであると考えられる。

5.2.5 今後の課題

立方晶 B-C-N 高压相の合成では、単相化が目前の課題であると考えられる。特に、10-15 GPa 付近では黒鉛状 BC₂N は 2000°C 以下で直接変換する可能性があり、単相化を目指す上では、より高压での実験は非常に興味深い。ある程度の試料容積を保ちつつ安定した高温高压条件を実現できる装置としては、本研究で用いたベルト型装置は秀でていいる。しかし、本実験で用いた 7.7 GPa, 2400°C という条件は、現在、安定した実験を行える条件の上限値に近い。従って、このベルト型高压装置の発展による、より高温高压実験の実現は、立方晶 B-C-N 系高压相の研究を継続する上で欠かすことができない。

また、出発試料の検討も合わせて進められる必要がある。近年、新たな手法を用いた黒鉛状 B-C-N の合成がいくつか報告されており¹²⁾、それらは元素配列、結晶性が本実験で用いた黒鉛状 BC₂N とは異なると考えら

れる(今回用いた黒鉛状 BC₂N については, turbostratic 構造をした B-C-N 化合物であることは確認されているが, その元素配列等の詳細は明らかではない)。それらの物質を出発試料にした場合, 直接変換条件が異なることは十分考えられ, 立方晶 B-C-N の得られ易い黒鉛状物質が存在する可能性がある。黒鉛や hBN の直接変換においても, 試料依存性が認められている¹³⁾。

一方, 直接変換で得られる結晶は非常に微細であり, 高結晶性かつ大型結晶の合成という問題は, さらに次の段階の課題として残されている。

参考文献

- 1) S. Nakano, M. Akaishi, T. Sasaki and S. Yamaoka, Chem. Mater., 6, (1994) 2246.
- 2) S. Nakano, M. Akaishi, T. Sasaki and S. Yamaoka, Materials Science and Technology, in press.
- 3) M. Akaishi, T. Satoh, M. Ishii, T. Taniguchi and S. Yamaoka, J. Mater. Sci. Lett., 12 (1993) 1883.
- 4) Howard, S. A.; Preston, K. D. In *Modern Powder Diffraction (Reviews in Mineralogy)*; Bish, D. L., Post, J. E., Eds.; Mineralogical Society of America: Washington, DC, 1989; Vol. 20, Chapter 8.
- 5) F. P. Bundy and J. S. Kasper, Chem. Phys., 46, (1967) 3437.
- 6) F. R. Corrigan and F. P. Bundy, J. Chem. Phys., 63, (1975) 3812.
- 7) T. Bando, K. Kurashima and S. Nakano, J. Eur. Ceram. Soc., 投稿中.
- 8) W. R. Lambrecht and B. Segall, Phys. Rev. B, 47, (1993) 9289.
- 9) F. P. Bundy, J. Chem. Phys., 38, (1963) 631.
- 10) F. P. Bundy and R. H. Wentorf, Jr., J. Chem. Phys., 38, (1963) 1144.
- 11) Y. Kakudate, M. Yoshida, S. Usuba, H. Yokoi, S. Fujiwara, M. Kawaguchi, K. Sako and T. Sawai, Proc., 3rd IUMRS Int. Conf. Adv. Mater., Tokyo (1993).
- 12) R. Riedel, J. Bill and G. Passing, Adv. Mater., 3, (1991) 551など.
- 13) A. Onodera et al., High Temp.-High Pressures, 24 (1992) 45.

6. 超高压力発生とその場観察技術の開発に関する研究

6.1 DAC/レーザー装置の開発

6.1.1 はじめに

ダイヤモンドアンビルセル (DAC) は、発生圧力領域が大型プレス装置に比べ桁違いに広いこと、また、その装置が小型であり簡便であることから高压下の物性研究において優れた成果を挙げている。しかし、その多くは室温もしくは低温での実験であり、高温状態における実験は数少ない。特に、レーザー加熱を併用した高温高压実験はほぼ地球科学の分野においてのみ行われていた。近年、レーザー技術の進歩により大出力かつ連続発振で時間変動の少ないレーザーが開発されてきた。これにより従来の方式より長時間にわたる安定度の高いレーザー加熱実験が行えるようになり、超高温高压下での材料合成手段としてのDAC/レーザー装置の応用が期待されている。本報告では、DAC/レーザー装置による高温高压実験の特色について触れた後、現時点までに開発を行った装置の光学系について述べる。その後、本装置を利用したの典型的な実験例として行った黒鉛-ダイヤモンド直接交換について報告する。

6.1.2 実験の原理と試料構成

レーザーによる加熱実験は、加熱対象となる物質がそのレーザー波長で吸収を持つか否かということに強く依存する。つまり、物質の吸収の程度がそれ自身の加熱効率に影響することになる。本研究においては、波長の大きく異なる二種類の赤外レーザー、CO₂レーザー (10.6 μ m)、Nd:YLF (1.05 μ m) レーザーを使用しているが、各々のレーザーで、加熱に適する物質が異なる。それゆえ、実験前に加熱対象物質の赤外吸収スペクトルデータを把握しておくことが必要となる。また、高压装置であるダイヤモンドアンビルを通してレーザーを照射するため (図6.1)、アンビル自身による吸収も考慮しなければならない。アンビルによる吸収が大きければ、アンビルへのダメージとともに、試料部分に到達するレーザーの強度が十分に得られないことになる。よって特にCO₂レーザーでの加熱を行う際は、窒素などの不純物が少ないダイヤモンド (Type IIa) を使っている。

ダイヤモンドは非常に大きな熱伝導率をもち、図6.1

のような試料構成を考えた場合、ヒートシンクとして働く。よって、試料とアンビルが接触した場合、その試料は加熱されにくくなる。そのため、熱的なインシュレーターがその間に必要となる。インシュレーターの条件としては、熱伝導率が小さくかつレーザー波長に関して透明であることが要求される。また、さらに高温高压下で試料と反応をおこさないことも必要となる。現在のところ、アルカリハライド (KBr など) を使用しているが、将来的には希ガスの圧力媒体 (Ne, He など) を導入することにしている。また、別の側面として、このインシュレーターは圧力媒体としても働くため、できるだけ柔らかく静水圧性に富むものが、試料室の圧力分布を緩和するという点から望ましい。

試料室内での熱収支を考えた場合、加熱試料部分の熱は連続的かつ速やかにアンビル方向から熱伝導により逃げる。つまり、DAC/レーザー装置での加熱は、ヒートフローを考えた一種の熱平衡状態での加熱ということになる。その際、インシュレーターの厚みを高压下でいかに厚く確保するかが重要となる。これは言い替えば、高压かつ高温下でのガスケットの変形をいかに少なくするかということに帰着する。各種金属

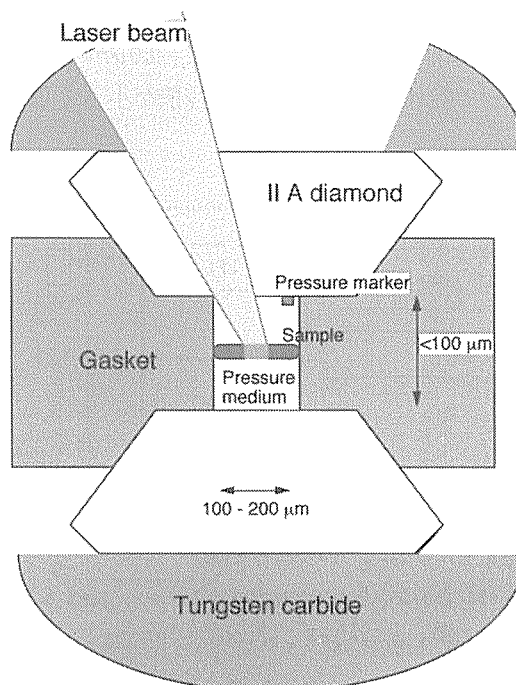


図6.1 DAC/レーザー加熱の原理。

を検討した結果、現在は、ガスケット材に耐熱特殊合金である Udgemet-700 を使用している。

6.1.3 光学系

現在までに建設した光学系の模式図を図6.2に示す。全ての光学系は、除振機能を備えた光学定盤の上に配置している。加熱用の CO₂ (240W) および Nd:YLF (27W) レーザーは CW でかつ TEM₀₀ 発振するレーザーのうち、市販されている最大の出力のものを使用している。その他に圧力測定のための蛍光励起用やラマン散乱用の Ar レーザーを導入している。各レーザーの性能表を表6.1に示す。Nd:YLF の光学系には偏光光学素子を使ってフィードバックをかけるレーザーパワーコントローラー (LPC)²⁾を組み込んでいる。これにより、加熱中のレーザー出力をモニターすると同時に、レーザーの時間出力変動を小さくすることができ、長時間にわたる安定した加熱が可能である。CO₂ レーザーの出力は光路の途中に ZnSe 製ビームスプリッターを通すことにより、総出力の 1% 程度を加熱中にモニターしている。光学系中のミラー、レンズ類はレーザー出力の損失を極力抑えられるようその材質を選択し、特にそれらのコーティングの選択には注意を払った。加熱用レーザーはいずれも赤外光であるため、He-Ne レーザーで途中を同軸化することによりビームポジションを可視化している。全てのレーザーが同一ステージ上の DAC に照射され、加熱中の観察は、反射対物鏡を通して CCD カメラにより行う。また、同時にビデオテープによりその模様が録画される。DAC 内でのレーザービームの直径は、CO₂ レーザーで約 60 μ m、Nd:YLF レーザーで約 10 μ m である。試料容積が小さく正確な集

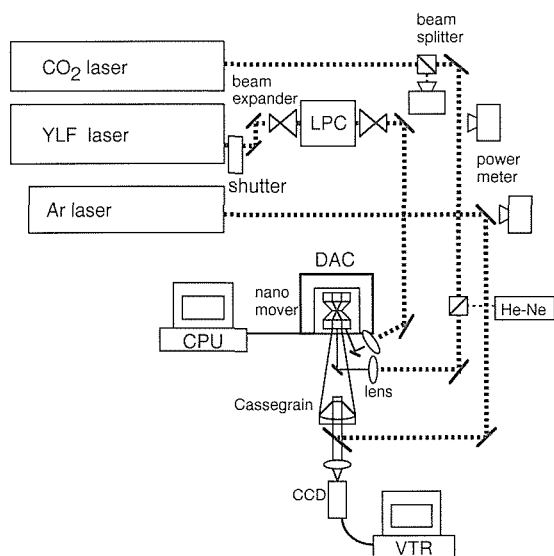


図6.2 DAC/レーザー装置の光学系。

表6.1 DAC/レーザー装置に使用しているレーザーの性能

	CO ₂ レーザー	YLFレーザー	Arレーザー
波長	10.6 μ m	1.53 μ m	488nm or multi line
最大出力	240W	27W	2W or 5W
安定性	1%	2.5% 0.05%(LPC使用時)	
用途	加熱	加熱	蛍光励起 ラマン光励起
オプション		Q-Switch Laser Power Controller	

光が必要となるため、DAC は 0.05 μ m ステップで移動が可能なるパルスモーター駆動のステージ上に配置している。そのほかにレーザーの観察系への損傷を防ぐための各種赤外用フィルター、加熱中のふく射をカットし加熱中の試料を観察するためのエッジフィルターなどを使用している。現時点では、このような加熱および観察用の光学系において実験を行っているが、今後、この光学系に分光器および光検出器を組み込むことにより、加熱中の圧力の測定³⁾や温度の測定を行うことを予定している。またさらに、ラマン散乱測定用の光学部品を途中に挿入することにより、高温高压状態での試料のその場観察を行うことを計画している。

6.1.4 黒鉛-ダイヤモンド直接変換

高温高压下でのダイヤモンドの合成は、工業的には一般に、Ni, Co, Fe といった金属触媒を用いた一種の共融系において行われている。これは、黒鉛単体からのダイヤモンド変換が、非常に高い温度 (>3000k) を必要とするためである。それゆえ、静的圧力下での触媒を用いない黒鉛-ダイヤモンド直接変換の研究はフラッシュ加熱法により行われてきた⁴⁾。しかしながら、この方法は、加熱時間が短い (<1sec.) という欠点があった。そこで、DAC/レーザー装置が高压下での高温発生に優れているという点に着目して、黒鉛を高压下でレーザー加熱することを試み、かつ合成試料を回収し、ラマン散乱、高分解能電子顕微鏡 (HRTEM) でその相を同定したので報告する。

実験に使用した出発試料は、単結晶 kish グラファイトで (002) に沿って、約 1 μ m の厚さにスライスしたものをおよそ 150 μ m 角にしたものを用いた。圧力媒体には KBr を使い、圧力マーカーとして ruby を用いた。まず室温で 14.4GPa まで加圧を行った。加圧の最中、圧力媒体にひきずられ、グラファイトは幾つかの部分に分かれた (図6.3 a)。加圧後、CO₂ レーザーを用いて加熱を行った。加熱中の温度は、分光などによる測定は行っていないが、可視でのふく射の始まりとレーザ

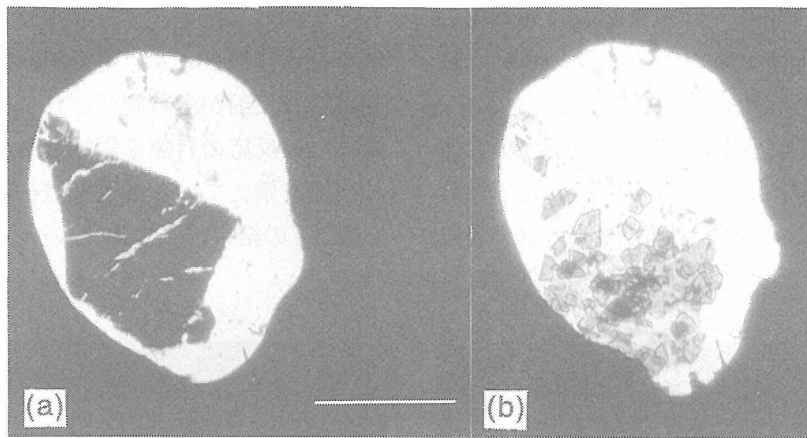


図6.3 グラファイトの14.4GPaの圧力下での加熱前(a), 加熱後(b)の写真。ダイヤモンドアンビル中の試料を透過照明により観察している。白線のスケールは100 μ m

ーパワーの外挿から見積もって3000K以上と推定される。投入したレーザーパワーの最大は160Wで加熱持続時間は約10分である。加熱後、加圧した状態で顕微鏡観察した写真が図6.3bである。加熱によりグラファイトは大きな変化を示し光学的に透明な相に変化したことが観察される。この性質は一気圧に減圧しても変化がなかったため、この相は圧力に関してクエンチできることがわかる。同様の実験を圧力を変化させながら行った結果(表6.2)、このような相は約11GPaを境にして出現することがわかる。低圧で加熱した場合は、グラファイトが熔融した組織が観察された。いずれの実験においてもダイヤモンドアンビルが損傷することはなかった。

室温でのグラファイトの圧縮実験で、以前に20GPa以上の圧力において圧力に関してクエンチできない透明な相が報告されている⁵⁾。そしてその相は、X線その場観察の結果⁶⁾、グラファイトのマルテンサイト変換による六方晶ダイヤモンドと考えられている。本研究で合成した圧力条件はそれに比べて低くかつその高压相はクエンチできたことから、室温で現われる相とは違うと考えられる。

本研究で合成した高压相はDACの外に取り出し回収することができたため、透過型電子顕微鏡、ラマン分光法を用いて、より詳細にキャラクターゼーションを行うことが可能であった。試料の回収は、金属メッシュ上でKBrを水に溶解させることによりおこない、その大半を回収することができた。

試料のラマンスペクトルを図6.4に示す。1330 cm^{-1} 付近にピークがみられ、これは、立方晶ダイヤモンドによくみられるC-Cの SP^3 結合に一致すると思われる。ただし、粗粒のダイヤモンドのピークに比べ、その位置がいくぶん低波数側にシフト(1324 cm^{-1})しており、

表6.2 実験の圧力条件と得られた生成物

Run #	Press. (GPa)	Products
g-1	8.8	melted graphite
g-2	8.2	melted graphite
g-3	12.7	transparent phase
g-4	10.1	melted graphite
g-5	11.7	transparent phase
g-6	12.1	transparent phase
g-7	6.5	melted graphite
g-9	14.1	transparent phase
g-10	14.4	transparent phase
g-11	16.4	transparent phase
g-12	13.2	transparent phase
g-13	14.0	transparent phase

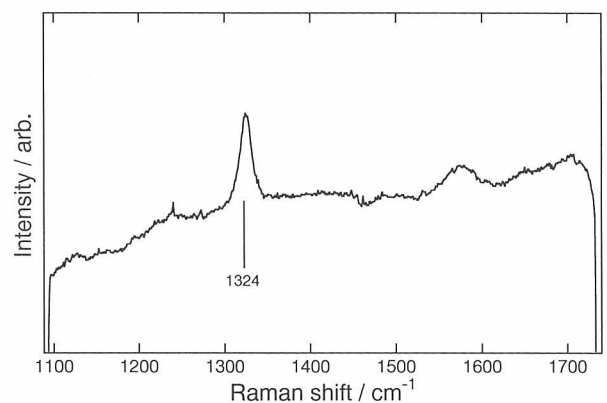


図6.4 回収試料のラマンスペクトル。

同時に半値幅のブロードニングもみられる。これは、おそらく粒子サイズの細粒化による効果と考えられる⁷⁾。また、1580 cm^{-1} 付近の小さなピークは試料中にわずかなグラファイトが残存しているためと思われる。測定時の励起レーザーによる試料の変質は認められなかった。

回収した試料はそのほとんどが充分薄かったため、

超高圧電子顕微鏡 (H-1500) によりそのまま観察することができた。電子線回折パターンから決められたD値はこれらが、立方晶ダイヤモンドであることを示す。図6.3(b)に示されるような小片は、細かい粒子の集合体であることがわかり (図6.5(a)), そしてその粒子はおよそ100nm程度の大きさである (図6.5(b))。個々の粒子の高分解像が図6.5(c)~(e)である。粒子中には{111}

をその面としたナノメートルサイズで多数の双晶や積層不整が観察される。電子線回折図形中にもそれらに対応した反射が多数観察されている (図6.5(f))。圧力媒体との反応の有無を調べるためにエネルギー分散型検出器を備えている透過型電子顕微鏡で組成分析を行った。その結果, K や Br といった元素は検出されなかった。

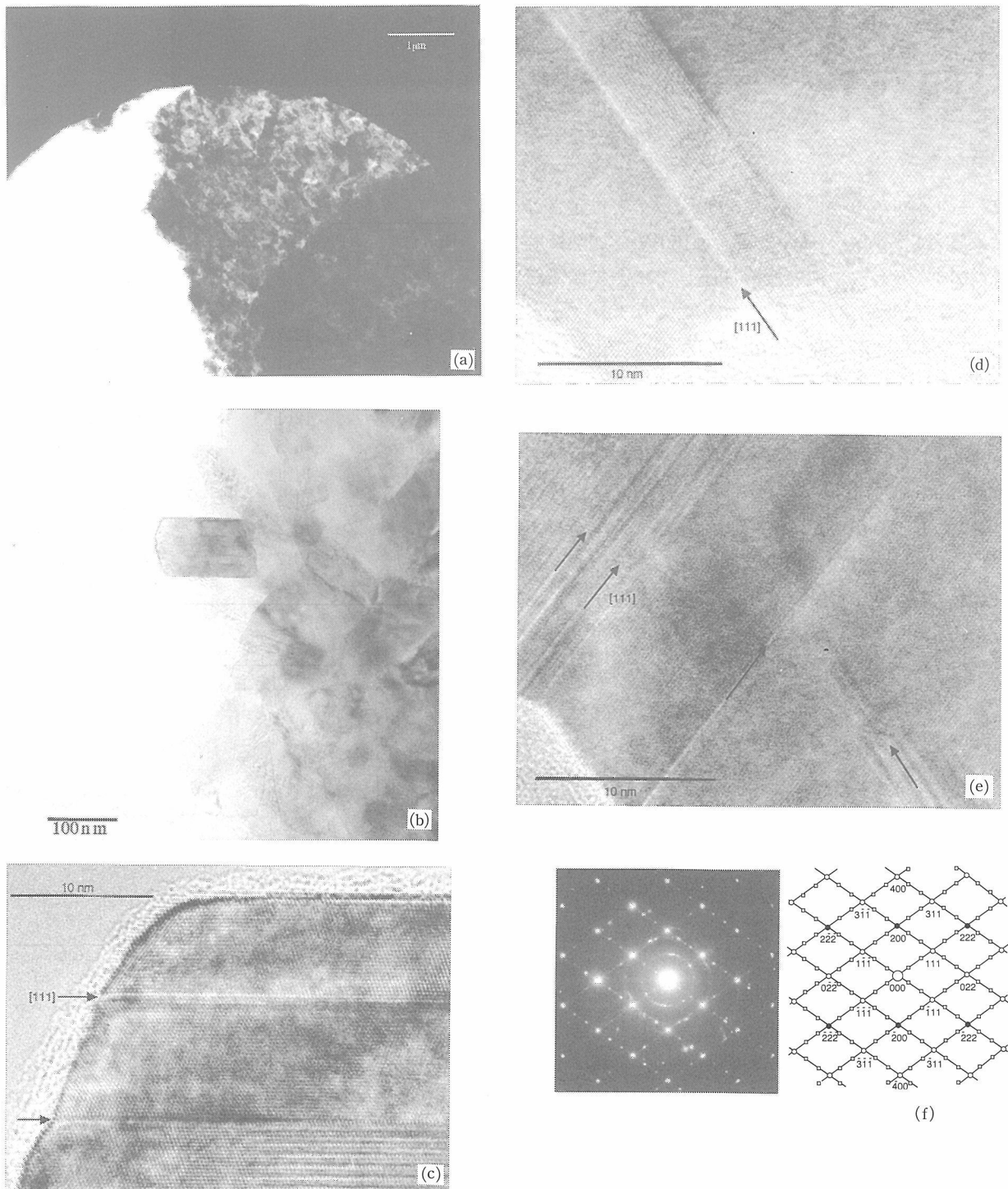


図6.5 回収試料の電子顕微鏡写真。(a)回収された小片と(b)その高倍率写真。(c)~(e)粒子の高分解能像。多くの双晶と積層不整が観察される。(f) (e)の電子線回折図形。[110]方向からの回折。主反射のほか、積層不整に対応する反射(白四角印)がみえる。多重反射に相当する反射もみえる(黒丸印)。

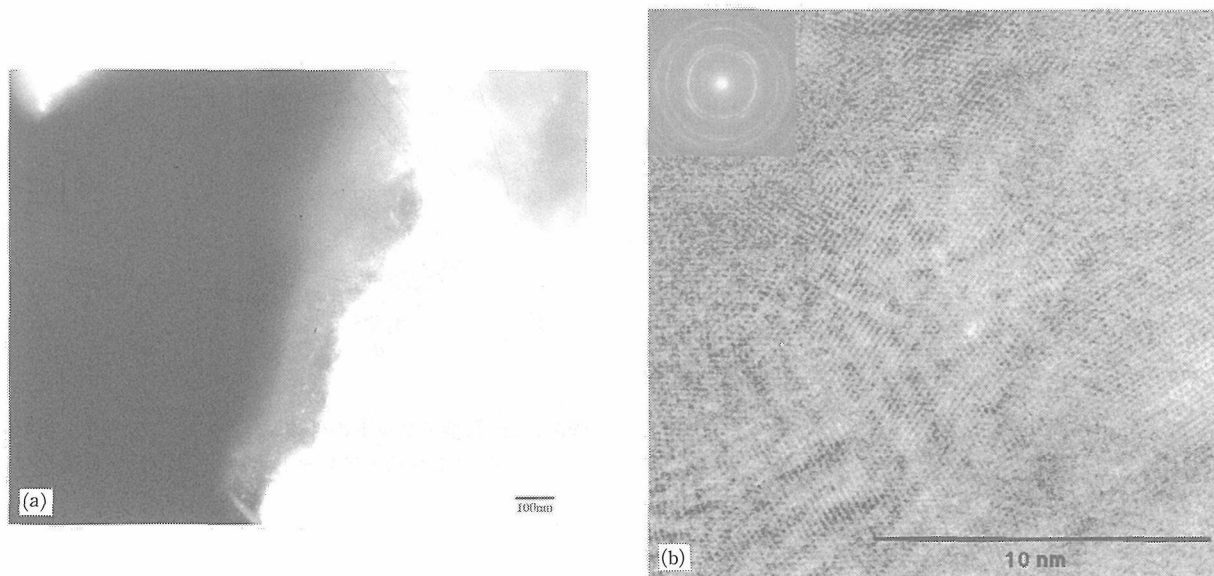


図6.6 回収試料の電子顕微鏡写真(a)熔融した粒子と(b)その高分解能像。

図6.6(a)に図6.5に挙げたものと異なる形態を持つ粒子の電子顕微鏡写真を示す。この粒子は非常に厚く、電子線が透過しなくなっており、その形態も丸みを帯びている。また、この部分の高分解像は構造の乱れを示しており(図6.6(b))、回折像もアモルファスのそれに近い。この部分は、試料の中心部に分布していると考えられ、その部分はレーザービームのエネルギー分布(TEM00)から考えて周辺部より高温になっていたことが推測される。よって一つの解釈として、これは一度熔融したものであると考えられる。ただし、グラファイト、ダイヤモンドのいずれの相の時点で融けたのかは不明であり、今後、ダイヤモンドを出発物質にして融解実験を行うなどの必要があると考えられる。

6.1.5 まとめと展望

DAC/レーザー装置は、今まで実験技術の制約上実現できなかった高压下での超高温状態などの環境を作ることができる。例えば、超硬物質はここで挙げたダイヤモンドの他に、cBNなども高い融点を持つ。このような物質の融解状態においては不純物のドーブに関する研究もできるであろうし、融解曲線そのものの決定に対しても威力を発揮すると考えられる。このように、DAC/レーザー装置は材料研究の基礎研究を行う上で大きなポテンシャルをもっている。

謝 辞

ここで報告した研究結果については所内外の多数の研究者の方々にご協力を頂いた。超高压顕微鏡での観察については4G 松井良夫氏、ラマン散乱測定に関して

は工業技術院物質工学工業技術研究所、山脇浩氏、青木勝敏氏にご協力を頂いた。また、京都大学、北村雅夫教授、下林典正氏には透過型電子顕微鏡を用いた組成分析の際、お世話いただいた。

参考文献

- 1) 遊佐 齊, 高压力の科学と技術, 3 (1994) 55-62.
- 2) Heinz, D. L., Sweeny, J. S. and Miller, P., Rev. Sci. Instrum., 62 (1991) 1568-1580.
- 3) Yusa, H., Yagi, T. and Arashi, H., J. Appl. Phys., 75 (1994) 1463-1466.
- 4) Bundy, F. P., J. Geophys. Res., 85 (1980) 6930-6936.
- 5) Utsumi, W. and Yagi, T., Science, 252 (1991) 1542-1544.
- 6) Yagi, T., Utsumi, W., Yamakata, M., Kikegawa, T. and Shimomura, O., Phys. Rev. B46 (1992) 6031-6039.
- 7) Yoshikawa, M., Mori, Y., Maegawa, G., Katagiri, H., Ishida, H. and Ishitani, A., Appl. Phys. Lett., 62 (1993) 3114-3116.

6.2 MAX90装置用放射型スリットの開発

6.2.1 はじめに

マルチアンビルプレスと放射光の組み合わせによる高温高压下での回折実験は、おもに白色光と Solid State Detector (SSD) を用いたエネルギー分散法によって行われてきている。エネルギー分散法の回折実験では、測定がリアルタイムでしかも短時間に行えるという利点があるが、d 値分解能が SSD の性能によって制限されること、回折強度を得るのに多くの補正が必要であるという欠点がある。そこで、高温高压下で高精度の構造解析を行うために、マルチアンビルプレス

を用いて角度分散法による回折実験を行えるようにすることが求められてきた。

一方、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた高圧実験ではイメージングプレート (IP) を用いて角度分散法が行われているが^{1,2)}、これをそのままマルチアンビルプレスに用いるのは困難である。試料のまわりの試料容器や圧力媒体からの回折が重なってしまい、試料の回折像の質を落としてしまうためである。すなわち、マルチアンビルでの測定には試料からの回折線のみを見込むためのコリメータを持つ測定システムが必要である。そこで、単一のコリメータと測定器 (SSD) を 2θ 方向にステップスキャンさせることにより角度分散回折実験を行うシステムが開発され^{1,3)}、ビスマスの高圧相 (Bi III) の構造解析に応用された⁴⁾。このとき得られた回折像は十分に良質のものであるが、反面、一つのパターンの測定に長時間を要することが欠点である。

測定時間を短縮するために、放射状に多数のコリメータを配置した集合体 (放射型スリット; Radial Multi-Channel Collimator; RMCC) を製作し、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設 (Photon Factory; PF) のマルチアンビルプレス MAX90に取り付けて、IP を用いた角度分散回折測定を行った。

6.2.2 装置

6.2.2.1 装置概要

MAX90のゴニオメータについている SSD のためのゴニオアームに IP を取り付け、それと同軸に放射型スリット用のゴニオメータを増設して、2軸を独立に制御できるようにした。

6.2.2.2 外形

放射型スリットの外形は、図6.7に見られるように扇形をしている。内径 (r_1) はアンビルに接触しない範囲で小さくした結果50mmとし、外径 (r_2) は従来のコリメータに合わせ200mmとした。扇形の中心角は 28° である。

全体は表裏2枚の金属板 (ベースとカバー) と、それらに挟まれる金属棒で構成されている。これらの金属棒のうち、湾曲部の2本がX線を遮蔽する重金属であり、ここに刻まれた35本の溝がコリメータを構成する。扇形の残りの2辺には、強度を支えるためのリブが挟まれている。厚さは中心に向かって薄くなっており、上流部で8.5mm、下流部で14.5mmである。これは6.2.2.4で述べるように、プレスの寸法と溝の形から

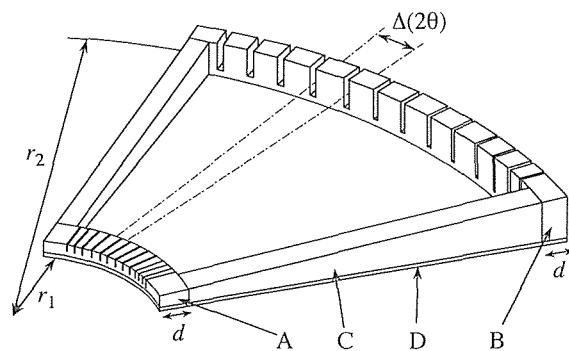


図6.7 放射型スリットの外観図。A, B: アブソーバ, C: リブ, D: ベースプレート。カバープレートは外してある。

の要求による。ベースとカバーの厚さはそれぞれ2.5mmと3.0mmである。

6.2.2.3 材質

表裏の金属板とリブは、スリット全体の強度を支えるために丈夫な素材であることが望ましく、ここではステンレスを用いた。

遮蔽体は、50keVのX線に対して十分な遮蔽能を持つこと (透過率が 10^{-3} 以下) を条件とした。遮蔽体の光軸方向の厚みは、6.2.2.4に述べるように光学的な条件から小さい方が望ましい。小さな厚さで十分なX線吸収率を持つためには材質は重金属でなければならない。また、精度よいコリメータ形状を得るため、加工性に優れたものでなければならない。何度かの加工テストの結果、これらの条件を満たすものとして活字合金 (鉛、アンチモン、スズの合金) を採用した。

6.2.2.4 溝の形

放射型スリットの各コリメータは、上流側と下流側の活字合金に刻まれた溝によって成り立っている。ゴニオメータの回転軸と平行な視線で見たコリメータ模式図を図6.8に示す。この溝の寸法 (d , w_1 , w_2) によってコリメータの位置分解能、明るさなどが決定される。

ここで、ゴニオ中心 (図6.8のO) を通りコリメータ中心軸とゴニオ回転軸に対して垂直な軸 (図6.8のZ軸) 上に均一に分布し、等方的に発光している光源を考え、溝のパラメータを決定した。座標Zにある発光点から出た光のうち1本のコリメータを抜けることのできる光の、ゴニオ回転軸に垂直な面内での角度 $\Psi(Z)$ を、発光点の座標Zに対して計算した。 w_1 を0.1mmに固定して、スリットの厚さ $d=10, 18\text{mm}$ について w_2 を変化させて Ψ を計算した結果を図6.9に示す。この図のビ

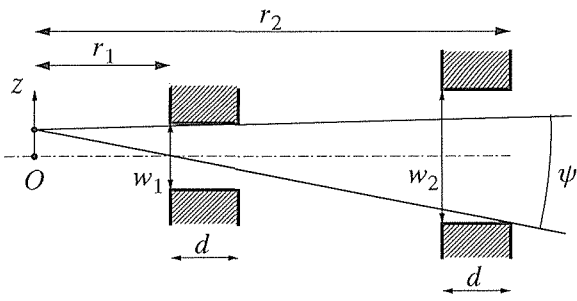


図6.8 ゴニオメーターの回転軸と平行な視線で見たコリメータ模式図。

ークの面積がコリメータの明るさに対応し、幅が位置分解能に対応する。これらのピークの半値全幅を d, w_1 をパラメータとして w_2 について計算した結果を図6.10に示す。

これらの図からまず d について考えてみる。 d は小さい方がピークを高くするが、ピーク幅を広げる効果はピークの先端部にわずかに現れるに過ぎず、半値幅はピークを高くする効果のためにむしろ狭くなる。従って d はできるだけ小さい方が望ましく、ここではX線吸収率と機械的強度の条件から許されるほぼ最小の値10mmとした。

次に w_1 について考える。 w_1 を広げるとピーク幅が急激に広がるが、このときピークの高さは一定のままである。 w_1 は位置分解能に最も影響の大きいパラメータであり、できるだけ小さい方が望ましい。ここでは工作上の下限である0.1mmを採用した。 w_2 は、0.1mmから広げるにしたがってピークを高くするが、0.3mmを越えると頭打ちになり、むしろピーク幅を広げる効果の方が顕著になってしまふことがわかる。これらから、結局 $d=10\text{mm}, w_1=0.1\text{mm}, w_2=0.3\text{mm}$ を採用した。

各コリメータ間の角度間隔 $\Delta(2\theta)$ を小さくすると溝の本数が増え明るくなるが、極端に $\Delta(2\theta)$ を小さくすると、活字合金の強度の問題から加工ができなくなってしまう。ここでは加工上の下限である 0.8° を用した。

最後に溝の横幅について考える。横幅とは、ゴニオメーターの回転軸に平行な方向の幅のことで、メタルカッターで溝を加工するときの刃の深さに対応する。これもできるだけ広い方がスリットは明るくなるが、放射型スリットはプレスのアンプル間の隙間に挿入されるため、その隙間の幅から上流側の外形厚さは自ずと決定され、その値は8.5mmであった。その条件下で機械的強度上の問題から上流側の横幅は2.0mmと決定された。下流側の横幅は、上流側を通った光の幅をすべて通すように8.0mmとした。これは加工上の上限でもある。

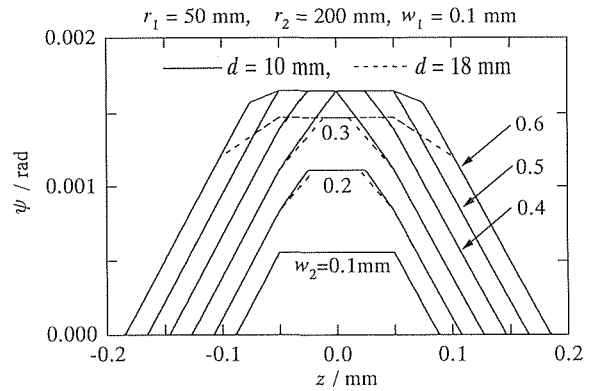


図6.9 座標 z にある発光点から出た光のうち1本のコリメータを抜けることのできる光の、ゴニオ回転軸に垂直な面内での角度 $\Psi(z)$ 。

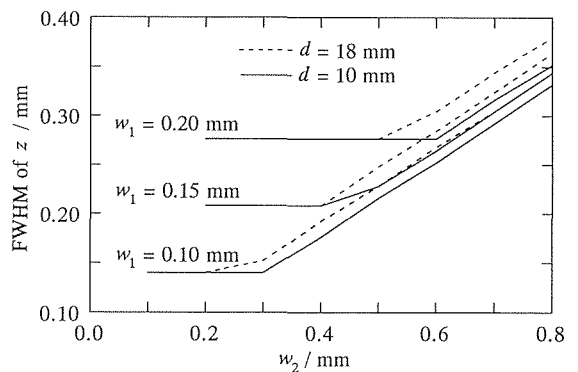


図6.10 $\Psi(z)$ のピークの半値全幅を d, w_1 をパラメータとして w_2 について計算した結果。

6.2.3 コリメータ均一性評価

6.2.3.1 実験方法

まず、完成した放射型スリットの評価を行うため、各コリメータの明るさと角度間隔の均一性を調べた。方法は、ダイレクトビームを使って放射型スリットに当て、入射光と透過光の強度をそのときの放射型スリットの角度 2θ に対して記録するものである。ゴニオメーターの最小回転ステップ 0.002° を単位として放射型スリットを回転させながらイオンチェンバーによって入射光強度 I_0 および透過光強度 I を測定した。

6.2.3.2 結果及び解析

得られた結果を図6.11に示す。ピークの幅、間隔はほぼよく揃っている。

まず、この測定の結果がどのようなプロファイルになるべきか考える。図6.12に示すように、1本のコリメータに角度 2θ で入射した平行光線のうち、コリメータを通り抜ける光の幅 X を計算する。 $X(2\theta)$ の形は6.2.2.4で述べたコリメータの寸法だけから幾何学的に

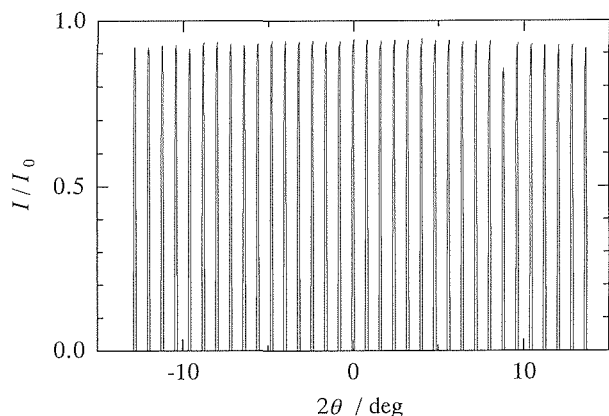


図6.11 各コリメータの明るさと角度間隔の均一性。

決まるので、ピーク強度 a とピーク位置 $2\theta_0$ 、および溝幅 w_1, w_2 をパラメータとして図6.12のピークを関数 $a_x(2\theta - 2\theta_0)$ で最小二乗フィットした。

フィッティングによって得られたパラメータのうち、まずピーク位置 $2\theta_0$ をコリメータ番号 n の関数 $2\theta_0(n)$ と考え、直線で最小二乗フィットした(図6.13)。得られた結果は $2\theta_{0FIT}(n) = 2\theta_{0FIT}(0) - 0.8003^\circ n$ であり、この傾きは設計値 $D(2\theta) = 0.8^\circ$ とよく一致している。このとき、 $2\theta_0(n) - 2\theta_{0FIT}(n)$ の標準偏差はおよそ 0.001° であった。ゴニオメータの最小回転ステップが 0.002° であることを考えれば、角度間隔 $\Delta(2\theta)$ には十分な精度があると言ってよい。

図6.14に w_1, w_2 のフィット結果を示す。ごく薄い刃による厳しい条件下での加工であったにもかかわらず、値はよく揃っている。 w_1, w_2 の標準偏差 s は、それぞれ $0.001\text{mm}, 0.003\text{mm}$ であり、どちらもおおむね溝幅の1%である。平均値はどちらも設計値の $0.1\text{mm}, 0.3\text{mm}$ に比べて 0.01mm ほど広い値を示すが、これはそれらの厚さを持つメタルカッターを使用したために出た切りしろの効果である。

強度 a はコリメータ溝の横幅を反映した量であると考えられるが、それには約 $\pm 2\%$ のばらつきがあった。しかし、IP イメージの強度積分を行うときは積分する

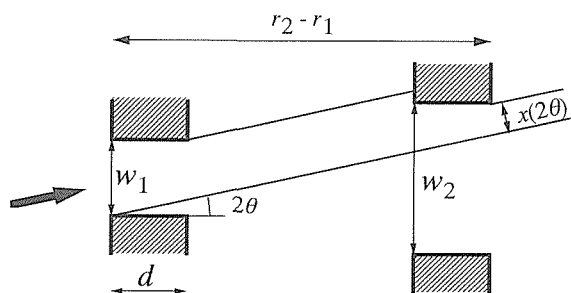


図6.12 1本のコリメータに角度 2θ で入射した平行光線のうち、コリメータを通り抜ける光の幅 x

範囲を溝の横幅一杯には取らないので、溝の横幅の効果はキャンセルされ、回折測定には影響しない。

6.2.4 回折測定

6.2.4.1 実験方法

高圧下での回折実験における放射型スリットの性能を確認するため、高圧装置 MAX90 にセットした試料の IP による角度分散 X 線回折パターン測定を行った。試料には、結晶試料の例としてフッ化ナトリウム粉末 (NaF) を、非晶質試料の例としてシリカガラス (SiO_2) を用いた。圧力発生部はアモルファスボロンとエポキシ樹脂の 4 : 1 混合物でできた 1 辺 8 mm の立方体で

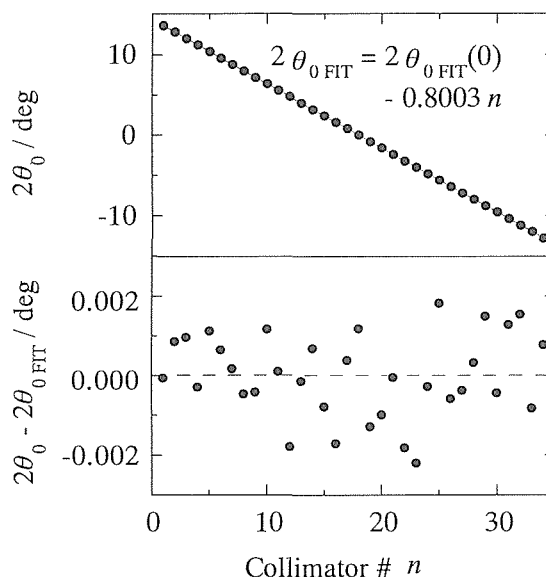


図6.13 コリメータの中心位置 $2\theta_0$ およびその平均値からのずれとコリメータ番号 n の関係。

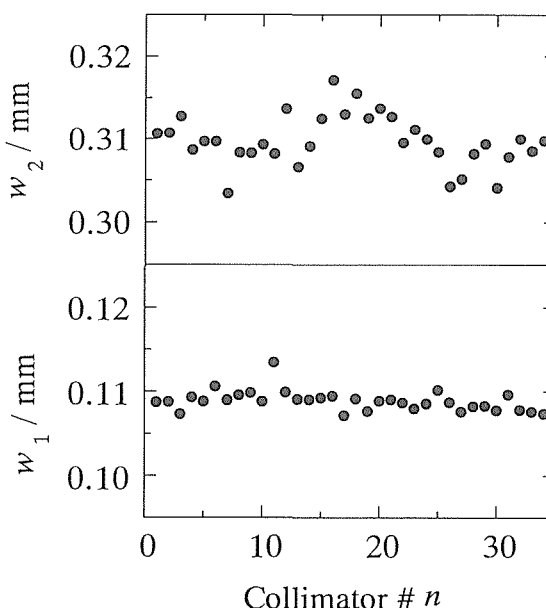


図6.14 コリメータの溝幅 w_1, w_2 のコリメータ番号依存性。

ある。この立方体に上下方向に直径 2 mm の穴をあけ、その中に試料を入れてある。光源は BL-13 を用いた。入射光は Si(111) 二結晶分光器で 18 keV に単色化した。

測定は、ほぼ $\Delta(2\theta)$ にあたる角度を振幅として放射型スリットを周期的に往復させ、通過した回折光強度を IP 上に積算することで行った。放射光は時間と共に強度が減衰していくが、多数回往復させて測定することで、入射光強度の時間変化の効果を小さくすることができる。また、往復運動の両端では自動的にシャッターによって入射光を遮断し、定常運動中のみ測定を行うようにした。

1 周期あたりの測定時間は約 700 sec とした。試料から IP までの距離は 275.5 mm である。得られた IP イメージは、デバイリングの円周方向に積分し、回折パターンとした。

6.2.4.2 フッ化ナトリウム (結晶試料)

放射型スリットを用いた測定ではスリット 8 往復にわたって行った (露光時間 92 min)。放射型スリットを用いない測定では 10 min の露光時間で測定した。どちらの場合でも上下幅 0.2 mm の入射スリットを用いた。

図 6.15 に測定結果を示す。放射型スリットを用いて測定した結果では全体のバックグラウンドが除去され、特に $2\theta > 10^\circ$ では試料以外からの回折は全く見られなくなる。その結果、放射型スリットを用いずに測定したパターンからは分離が困難な (111) 及び (311) 線がはっきりと確認できるようになった。

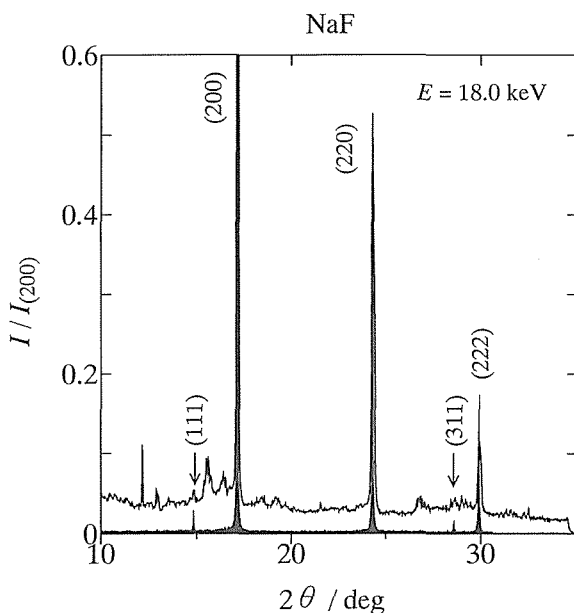


図 6.15 放射型スリットを使った場合 (黒つぶし) と使わない場合 (実線) の NaF の角度分散パターン。強度は (200) で規格化してある。

6.2.4.3 シリカガラス (非晶質試料)

図 6.16 に測定結果を示す。露光時間は、放射型スリットを用いた場合と用いない場合でそれぞれ 138 min および 10 min である。

放射型スリットを用いた測定ではシリカガラスの構造因子 $s(Q)$ の第 1 ピークの形がよくわかるが、放射型スリットを用いずに行った測定では、バックグラウンドの効果のため、試料からの回折の形が想像しがたいものとなっている。

6.2.5 おわりに

放射型スリットを用いることで、IP を測定器とするマルチアンビル装置による高圧下での角度分散回折実験が行えるようになった。通常、試料周辺の物質からの回折が重なることによる影響が大きく、測定が困難な非晶質試料や軽元素試料について、放射型スリットを用いることで良好な回折像を得ることができた。

参考文献

- 1) T. Kikegawa : High Press. Res., 8 (1992) 631.
- 2) O. Shimomura, K. Takemura, H. Fujihisa, Y. Fujii, Y. Ohishi, T. Kikegawa, Y. Amemiya and T. Matsushita : Rev. Sci. Instrum., 63 (1992) 967.
- 3) J. H. Chen, T. Kikegawa, K. Yaoita and O. Shimomura : Rev. Sci. Instrum., 66 (1995) 1335.
- 4) J. H. Chen, H. Iwasaki, T. Kikegawa, K. Yaoita and K. Tsuji : High Pressure Science and Technology-1993 (AIP Press, 1994) 421.

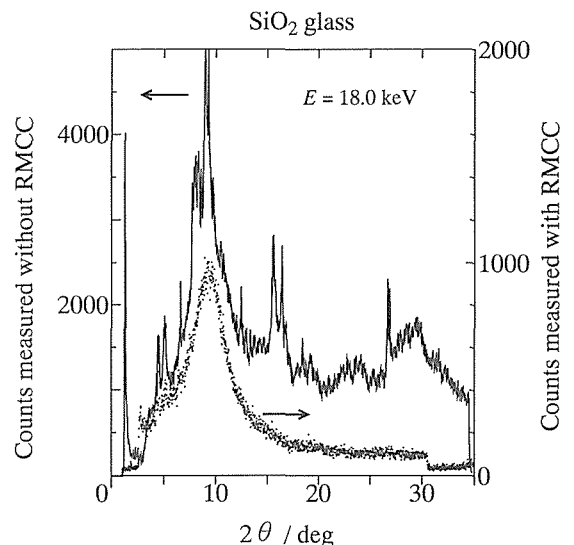


図 6.16 放射型スリットを使った場合 (ドット) と使わない場合 (実線) の SiO_2 ガラスの角度分散パターン。

7. 超高压力下の物質状態に関する研究

7.1 元素の超高压 X 線回折実験

セシウム、インジウム、バリウム、亜鉛、マンガン、コバルトの室温高压下での構造変化を調べ、これら金属元素の高压力下での結合力に関する知見を得た。角度分散型高压粉末 X 線回折実験は高エネルギー物理学研究所放射光実験施設 BL-6B と BL-14C においてシンクロトロン放射光、ダイヤモンドアンビルセル、イメージングプレートを組み合わせて行った。圧力はルビー蛍光法で決定した。

7.1.1 セシウム

セシウムは水素などのガス元素に次いで圧縮されやすい元素であり、それだけに圧力の効果が顕著に観測される物質である。物理的にはセシウムは圧力誘起 s-d 電子転移を起こすことで知られている。前報告書でもセシウムの高压 X 線回折実験について報告した¹⁾。その中で、10GPa 以上であられるセシウム第5相は、少なくとも61GPa までは安定に存在することが明らかに

された。その後さらに圧力をあげて実験を行ったところ、約72GPa であらたな構造相転移が発見された²⁾。図7.1(a)に92GPa での回折パターンを示す。図7.1(b), (c)にそれぞれ hcp, dhcp 構造に対する計算パターンを示す。この高压相(第6相)はこのどちらかの結晶構造をとっているものと思われる。図7.2に圧力-体積曲線を示す。92GPa でのセシウムの体積が常圧の時の約1/8に減少していることがわかる。

図7.3には圧力下であられるセシウム各相の結晶構造をまとめて示した。これでわかるようにセシウムは最初単純な bcc, fcc 構造をとった後、複雑な第4相、第5相に転移し、再び単純な hcp (または dhcp) 構造にもどることがわかる。第4相、第5相の配位数はそれぞれ8, 6であり、方向性のある結合ができています。エネルギーバンド計算によれば、セシウムの圧力誘起 s-d 電子転移は約10GPa で完了している³⁾。この圧力はちょうど第5相が安定になる圧力に対応している。すなわち、第5相は5d 電子のみによる特殊な金属結合でできているとみられ、その特徴的な結晶構造は5d 電子の結合様式をあらわしていると考えられる。一方、今回見いだされた第6相は再び単純な最密充填構造である。このことは第5相で優勢であった5d 金属結合が変わって、第6相ではイオン殻の反発力が構造を決めていることを示している。実際、いくつかの構造に対するエネルギー差の計算から超高压力下のセシウムでは hcp 構造が安定化されるとする報告があり⁴⁾、今回の実

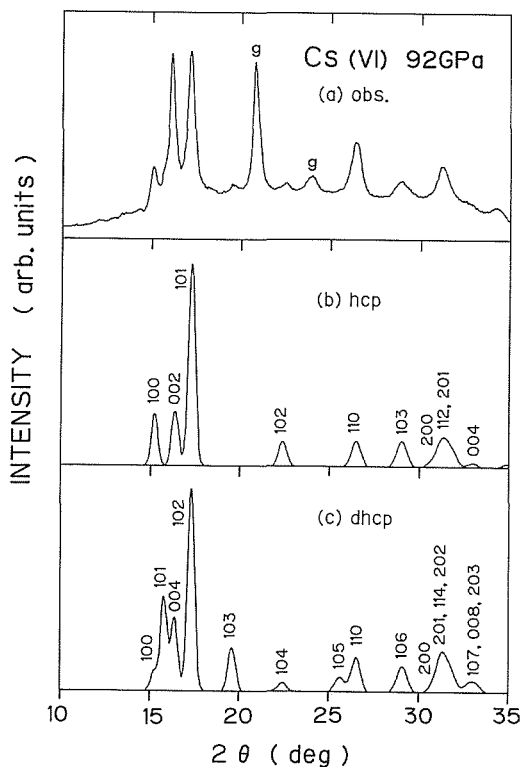


図7.1 セシウム第6相の粉末X線回折パターン[(a)実測, (b) hcp 構造に対する計算, (c) dhcp 構造に対する計算]。g はガスケットの回折線

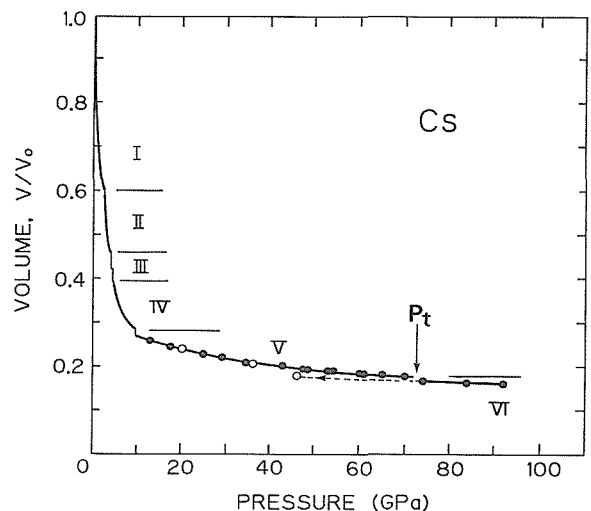


図7.2 セシウムの圧力-体積曲線

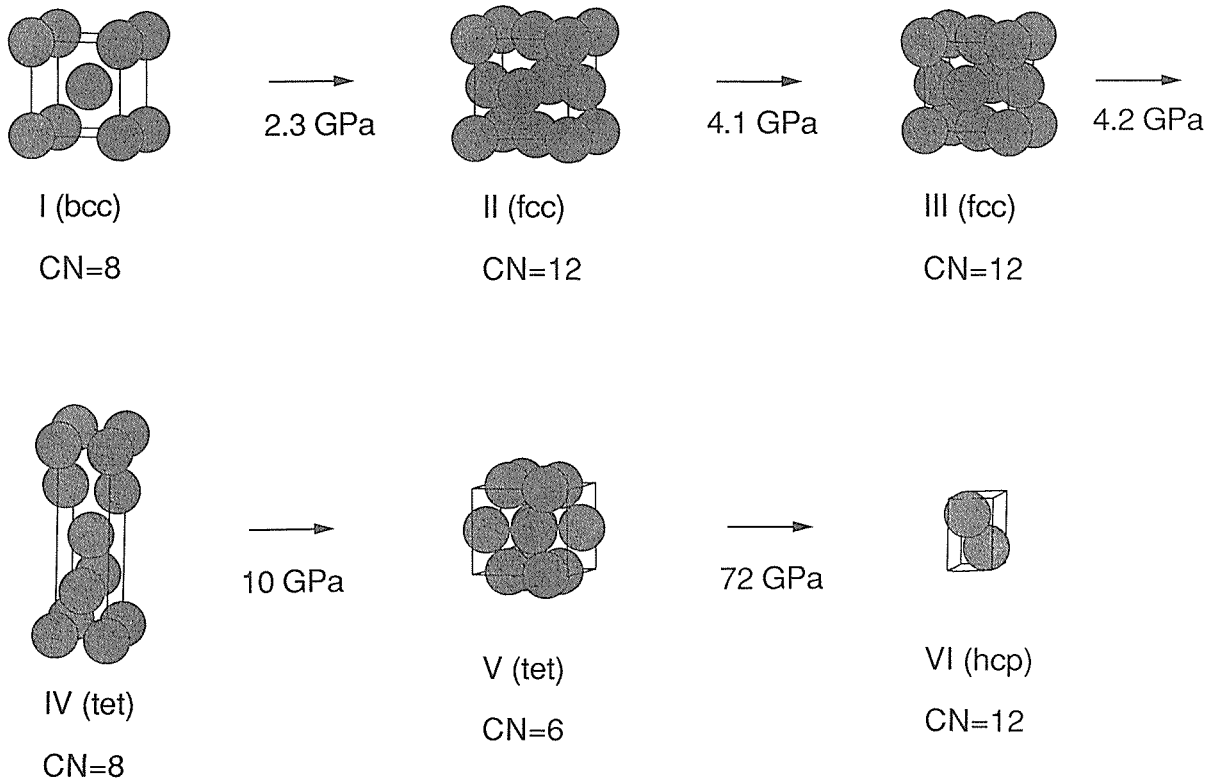


図7.3 セシウムの高圧相の結晶構造。CN は配位数をあらわす

験と符号する。

7.1.2 インジウム

インジウムの結晶構造は面心正方晶であり、立方晶からのずれ(格子ひずみ)をあらわす軸比 c/a は常圧で1.0757である。軸比は結合力の異方性を敏感にあらわす量であり、その56GPaまでの圧力変化については前報告書で説明した¹⁾。軸比は圧力とともにわずかに増大し、約26GPaで最大値1.091をとった後、さらに高压側では減少する⁵⁾。

今回、さらに圧力をあげたところ約45GPaで構造相転移がみつかった⁶⁾。図7.4(a)に93GPaでのX線回折パターンを示す。この転移に特徴的なことは、新しい回折ピークが出現した後も、低圧相の面心正方晶のピークがそのまま残るように見えることである。すなわち高压相は面心正方晶から対称性が下がった構造を取ると考えられる。図7.4(b)に面心斜方晶に対する計算パターンを示す。ピーク位置は実測(a)とよくあうが、ピーク強度とピークの形はあわない。実測のピーク形はかなり非対称的であり、これは高压相に弾性的変形がはいっていることを示唆する。図7.4(c)に[011]方向への連続的な変位を考慮した計算パターンを示す。実測パターンとの一致は良い。図7.5にこの変位の模式図を示す。弾性的変形は面心斜方晶の(111)面が[011]

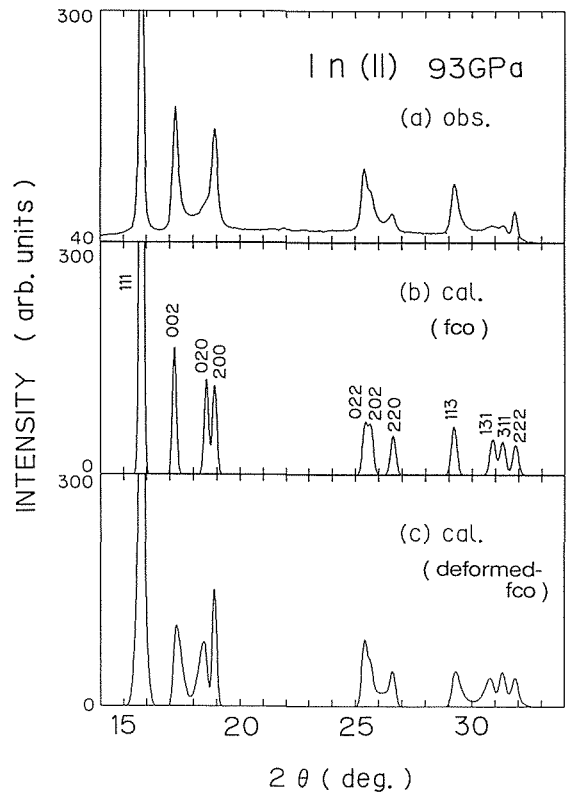


図7.4 インジウム高压相の粉末X線回折パターン。(a)実測、(b)面心斜方晶に対する計算パターン、(c)面心斜方晶にさらに図7.5に示すような弾性的変形を加えた計算パターン

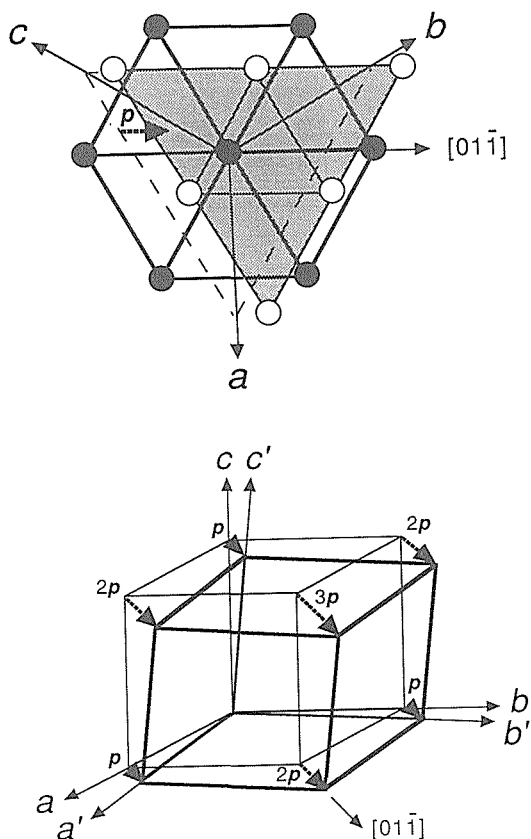
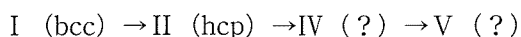


図7.5 インジウム高圧相における弾性的変形のモデル。面心斜方晶の(111)面が $[01\bar{1}]$ 方向へ連続的に変位している

方向へ変位することにより生じている。インジウムの実験では、試料を圧力媒体なしで加圧しているためにこのような変形が生じたものと考えられる。いいかえれば、理想的な静水圧力環境ではインジウムの高圧相は図7.4(b)に対応した面心斜方晶の構造をとると思われる。図7.6には低圧相(面心正方晶)と高圧相(面心斜方晶)の格子定数および体積を圧力の関数として示した。転移にともなう体積変化はほとんどないが、格子定数は転移に際して不連続的に変化することから、この転移は1次相転移であることが推測される。

7.1.3 バリウム

バリウムは室温高圧下で次のような構造相転移を行う。



これらの相転移に伴ってバリウムの電気抵抗はシャープに変化するため、バリウムは圧力標準物質として広く使われている。しかし第4相(転移圧12.6GPa)と第5相(転移圧45GPa)の結晶構造はまだわかっていない^{7,8)}。また第2相と第4相の間に第3相があるという報告もある。バリウムの高圧下での構造相転移にはs-d電子転移が密接に関係している。今回90GPaまで

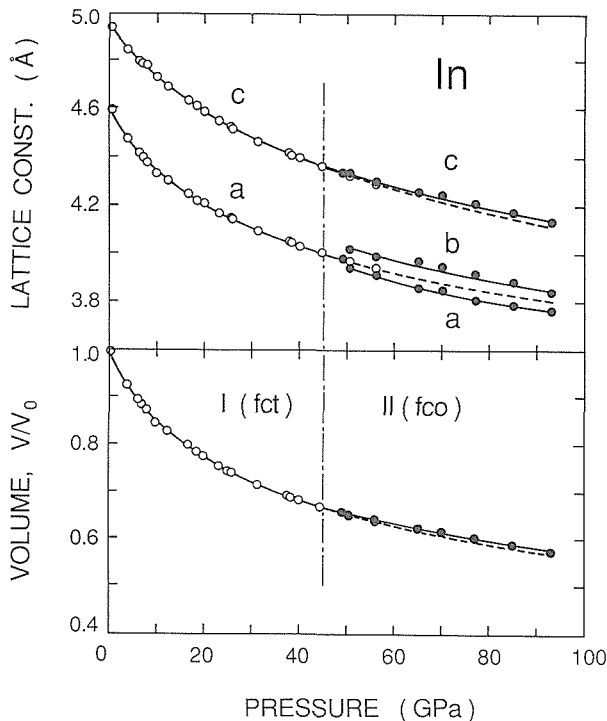


図7.6 インジウムの低圧相、高圧相の格子定数と体積の圧力依存性

の圧力領域でバリウム各相の結晶構造を調べた⁹⁾。

図7.7に53GPaでのバリウム第5相のX線回折パターンを示す。主な回折線はすべてhcp構造で指数付けされた。hcp以外の弱い回折線はバリウム酸化物によるものである。図7.8にはバリウムの圧力-体積曲線を示す。今回得た第1相、第2相の回折パターンはそれぞれbcc, hcp構造で完全に説明がつき、第3相の存在を示す証拠は何も得られなかった。また第4相は転移の時に結晶粒が成長し、その回折パターンは著しくスポットティなものとなって、解析を困難にしている(図7.9)。

今回の実験でバリウムには2つのhcp相があることがあきらかになった。図7.10はこの2つのhcp相の軸比c/aの圧力変化を示したもので、第2相では軸比が加圧とともに急激に縮むのに対し、第5相では軸比は圧力によらずほぼ一定である。このことから第2相と第5相は同じhcp構造でも全く異なる結合様式をもつことが理解される。エネルギーバンド計算によれば、バリウムのs-d電子転移は1気圧からはじまり、比体積 $V/V_0=0.50$ (圧力13GPa)で終了する¹⁰⁾。これは第2相から第4相への転移圧力に相当し、第2相のhcp構造はs-d電子転移の途中で現れることになる。軸比の急激な減少は、s-d電子転移の進行と深い関係があると思われる。一方第5相のhcp構造は、s-d電子転移が終了してから、さらにかなり加圧されたところであらわれている。これは周期律表でバリウムに隣接するセシ

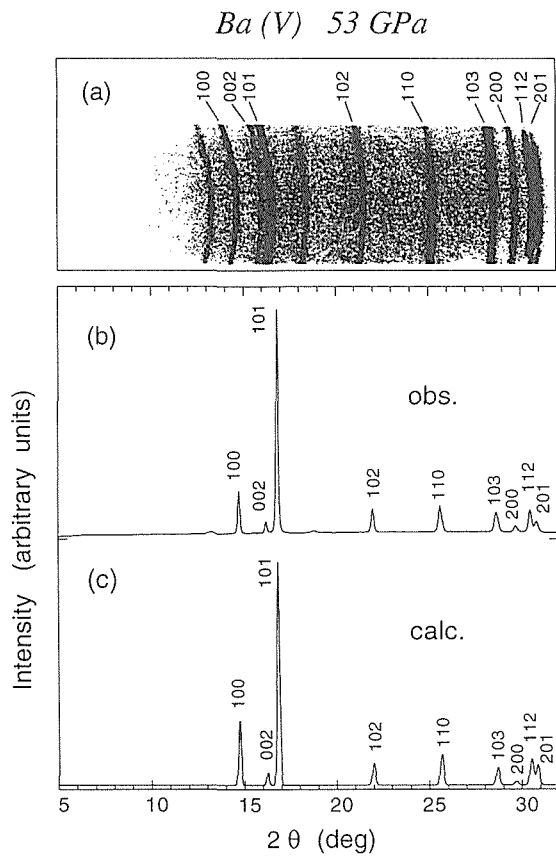


図7.7 バリウム第5相の粉末X線回折パターン

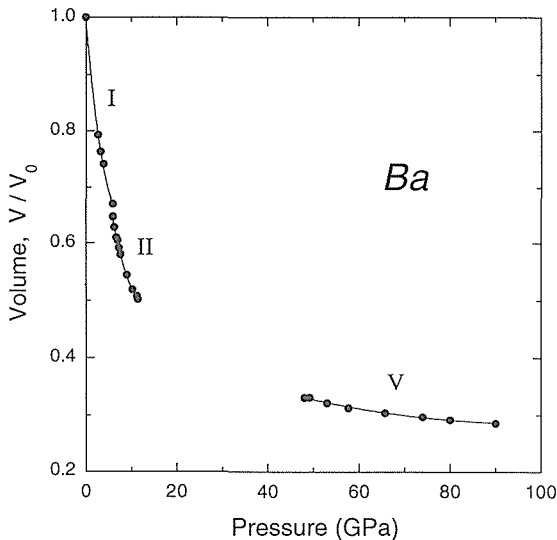


図7.8 バリウムの圧力-体積曲線

ウムの場合を連想させる。セシウムでも s-d 電子転移の終了後しばらくしてから hcp 構造 (第6相) があらわれる²⁾。セシウムの hcp 構造の出現はイオン殻間の反発力が高压力下で増大したためと解釈されており、バリウムでも同様の解釈が成り立つであろう。軸比が圧力によらず一定であることも、イオン殻間の反発力が大きな圧力依存性をもたないとすれば理解できる。

Ba (IV) 16.5 GPa

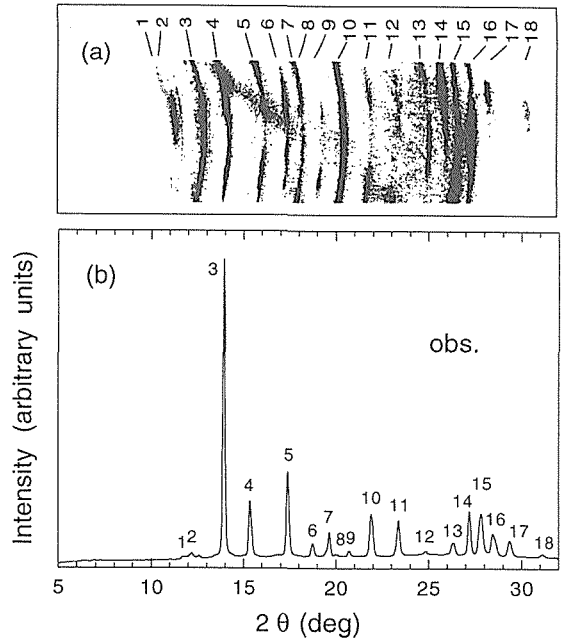


図7.9 バリウム第4相の粉末X線回折パターン

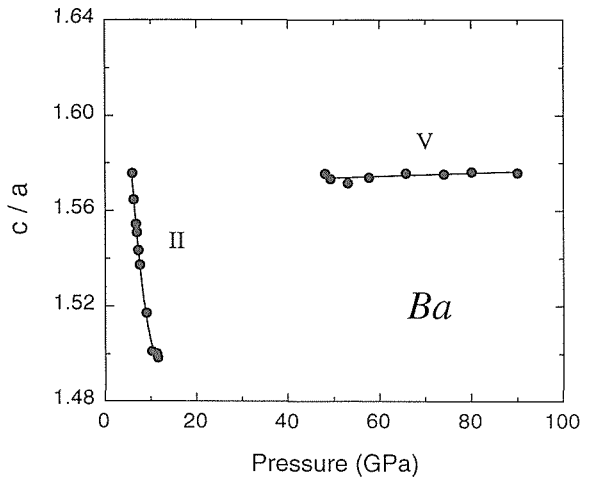


図7.10 バリウムの2つの hcp 高压相 (第2, 第5相) の軸比 c/a の圧力変化

7.1.4 亜鉛

hcp 構造をとる金属元素の中で、IIb 族の Zn と Cd は、軸比 c/a が理想値1.633から大きくずれていることが知られている (Zn:1.856, Cd:1.886)。その原因としては、軸比のずれによるバンドエネルギーの減少¹¹⁾、d 電子の結合への寄与¹²⁾などがあげられているが結合力の詳細は理解されていない。今回、高压下での軸比の変化から異方的金属の結合力を調べる目的で、Zn の高压粉末 X 線回折実験を行った¹³⁾。

図7.11に Zn の126GPa までの軸比の変化を比体積の関数として示す。軸比は圧力とともに1.59付近まで連続的に減少する。この軸比の変化は、Schulte らの32GPa までの実験結果¹⁴⁾とよく一致している。Hafner と Heine

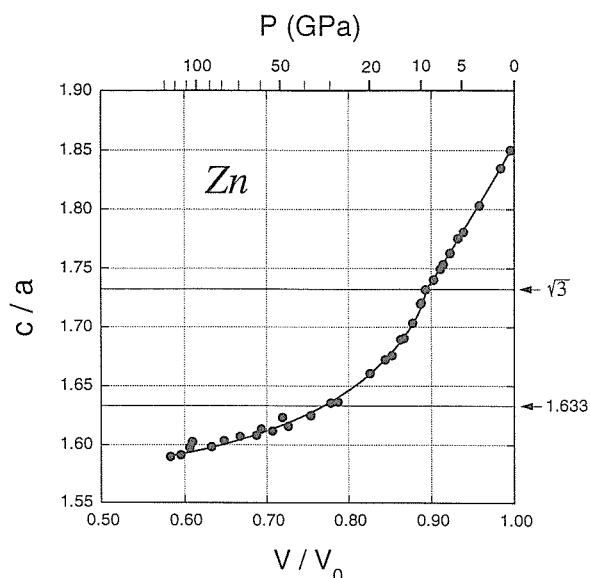


図7.11 Znの軸比c/aの体積変化

は、原子間ポテンシャルにもとづいて元素の結晶構造の安定性を議論しているが¹⁵⁾、この中でZnの軸比は圧力下で減少することを予測している。今回の結果はこの計算を支持する。また軸比の減少過程でc/aが「理想値」を通り越してしまうことも興味深い。これは、現実のhcp構造にとって、最密充填に対応するc/a=1.633という値が何の意味ももたないことを示している。

軸比の圧力依存性を詳細にみると、減少勾配が比体積0.89 (P=9.1GPa ; c/a=√3) を境に変化することに気が付く。図7.12にこの異常の現れる圧力付近の軸比を拡大して示す。LynchとDrickamerは、やはり軸比の異常を報告しているが、彼らの異常は今回の結果に比べあまりにも大きい¹⁶⁾。Meenakshiらは圧力下の

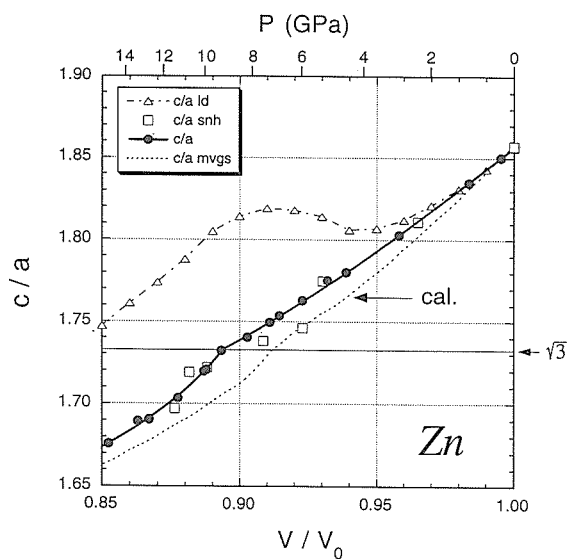


図7.12 Znの軸比の異常付近のプロット (●本実験；△Ref. [16]；□Ref. [14]；点線Ref. [17])

ZnについてLMTO法によるエネルギー計算を行い、各圧力でエネルギーを最小とする軸比を求めた¹⁷⁾。彼らは比体積0.92付近で軸比の減少勾配が変わることを報告している。今回の実験結果は定性的に彼らの計算を支持している。この異常の原因は、軸比が変わるにつれてフェルミ面のトポロジーが変化し、フェルミレベルの状態密度が極値をとるためではないか、と推測される。実際Potzelらは低温高圧下でのメスバウアースペクトルの測定から約6.6GPaでZnの格子力学に顕著な変化が現れることを報告し、ここでフェルミ面のトポロジーが変化していると結論している¹⁸⁾。しかしながら、この折れ曲がりが生じる時の軸比がc/a=√3という特殊な値をとることは、フェルミ面のトポロジー変化だけでは説明できない。軸比がc/a=√3という特殊な値をとる時、hcp構造の多くの格子面間隔(d値)が縮退する。この様子を図7.13に示す。結晶格子の特殊な幾何学的条件が電子構造にどのようにかわるのか、理論的研究が切望される。また実験的にはZnと同じく大きな軸比をもつCdでも類似の異常がでるか、またZnの高圧下での電気抵抗に異常がでるか、今後の検証が待たれる。今回の圧力-体積データをBirchの状態方程式でフィットして求めたZnの体積弾性率とその圧力微分は、それぞれ、B₀=66(2)GPa、B₀'=4.6(1)であった。

7.1.5 マンガン

3d遷移金属のひとつであるマンガンは、室温におい

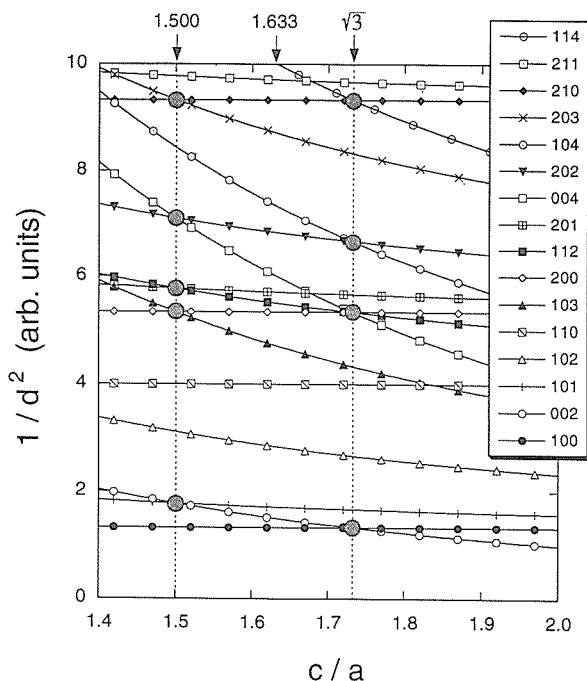


図7.13 hcp構造の面間隔dと軸比c/aの関係

て単位胞に58個の原子を含む複雑な α -Mn 構造を組む。この原因として、4種類の原子サイトにそれぞれに違った大きさの磁気モーメントが局在することにより、4種類の原子のようにふるまうからだという説もあるが¹⁹⁾、明確な回答はいまだにない。以前、竹村らはダイヤモンドアンビルセルを用いたエネルギー分散型粉末 X 線回折実験を行い、室温高圧力下における α -Mn 構造の安定性を調べた²⁰⁾。その結果、42GPa までに構造相転移は観測されず、 α -Mn 構造は安定であった。しかし、その複雑な構造はさらに加圧することでいつかは単純な構造へと変化すると思われる。そこで今回、より高い圧力領域までの X 線回折実験を行った²¹⁾。

図7.14は100GPa 以上における Mn の回折パターンである。約165GPa で、 α -Mn のピークの他に新しいピークが矢印の位置に出現し、その強度は圧力とともに増加するので、構造相転移が開始したことが分かった。新しく出現した構造を、単原子金属の一般的な構造である hcp, fcc, bcc のうちのどれかと仮定し、さらに相転移に伴う体積の減少が数パーセント以下であるとすると、新しいピークは bcc110 反射に絞られる。Mn の bcc 構造は、常圧高温下において δ -Mn として知られているが、常温165GPa 以上においては別の条件下にあ

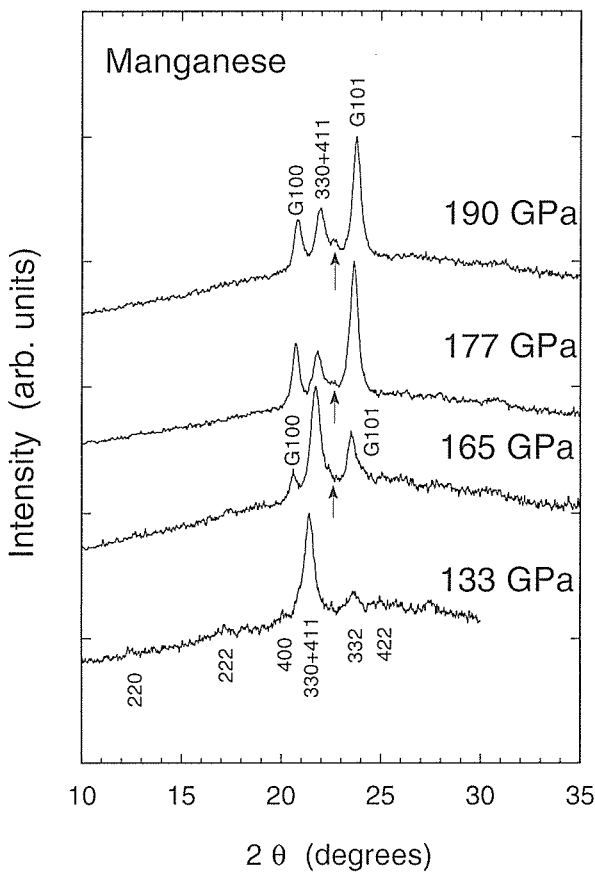


図7.14 超高压力領域での Mn の X 線回折パターン。G はガスケットの回折線。矢印は Mn 高压相の回折線

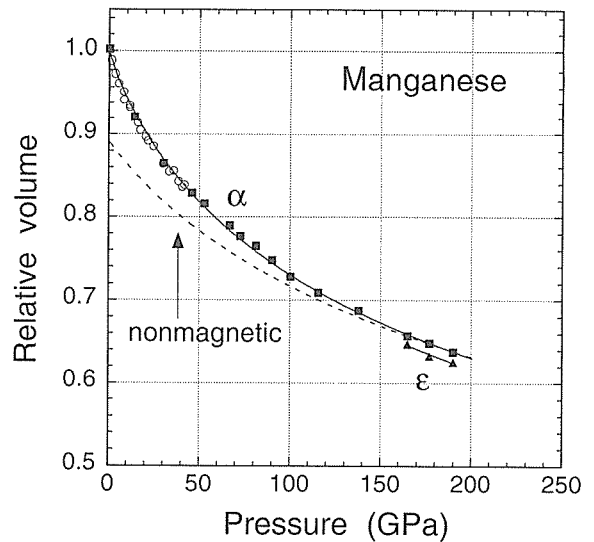


図7.15 Mn の状態方程式(黒印:本実験;○ Ref.[20])。破線は非磁性 Mn に対する計算から求めた状態方程式(Ref.[22])

るので、新しく発見された相を ϵ -Mn 相と呼ぶことにする。図7.15は比体積の圧力変化である。本実験(■)と竹村らの結果²⁰⁾(○)は良く一致している。 α - ϵ 相転移に伴う体積減少は2%である。

図7.16は3d 金属の常圧, 20GPa, 40GPa における体積弾性率である。図中の破線は Moruzzi らによる非磁性状態でのバンド計算結果である²²⁾。 α -Mn は常温常圧では常磁性金属であり、その磁気膨張の影響によって体積弾性率は周囲の3d 遷移金属に比べると小さい値となる。しかし高圧下での体積弾性率は図のように周囲と近い値になる。このことは高圧力下で磁気モーメントが減少し、Mn が非磁性状態に近づくことを意味する。実際、Moruzzi らの計算による非磁性 Mn の状態方程

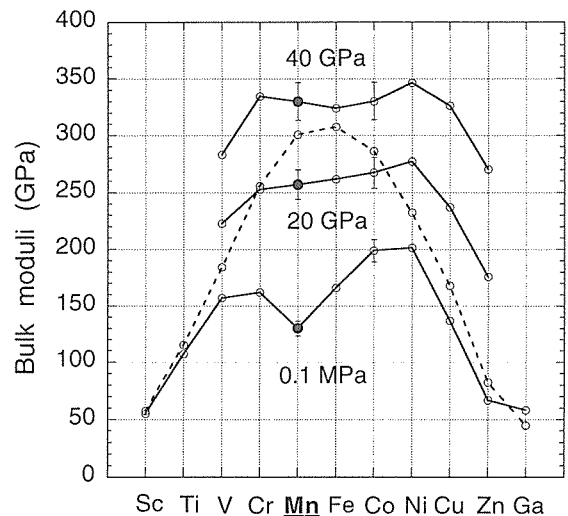


図7.16 3d 金属の圧力下での体積弾性率。破線は非磁性 Mn に対する計算(Ref.[22])

式から見積もった体積 (図7.15の破線) は, α - ϵ 相転移付近で今回の実験体積とほぼ一致しており, 超高压力で Mn が非磁性状態にあることを裏付ける。

7.1.6 コバルト

Co は, Mn と同じく磁気モーメントをもった遷移金属であり, その高压力下でのふるまいは Mn 同様に磁気モーメントの圧力依存性によって支配される。常温・常圧での Co の安定構造は hcp であるが, 高温相である fcc 相が準安定的に共存する。この共存によるためか, これまでに Co に対する高压実験は少なく, その状態方程式も高压までは求められていない。そこでわれわれは Co の高压粉末 X 線回折実験を行い, hcp/fcc 共存に

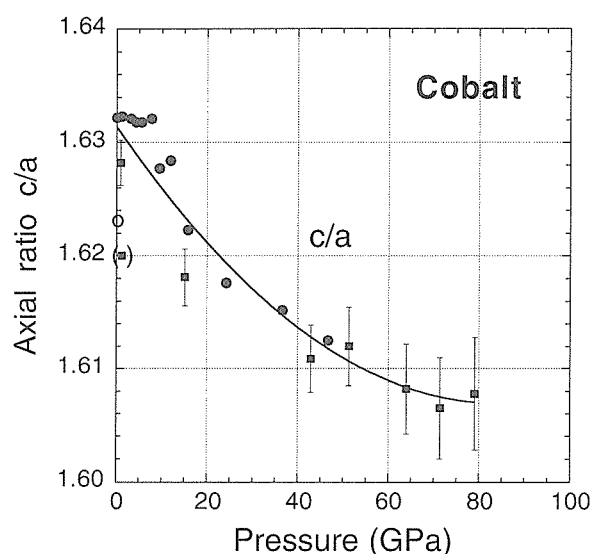


図7.17 hcp Co の軸比の圧力変化 (○は常圧の hcp Co に対する文献値)

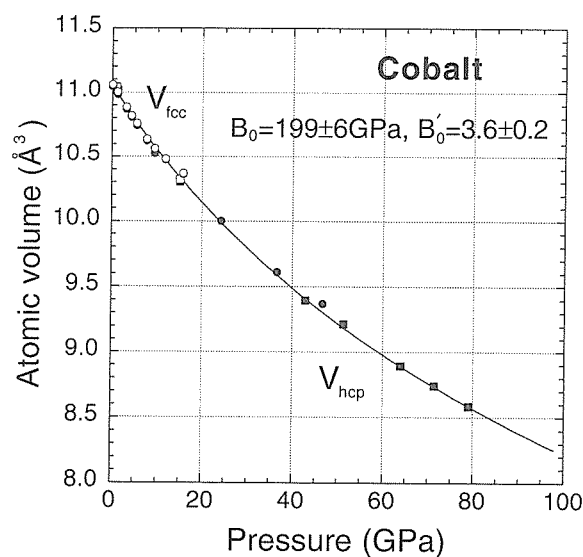


図7.18 Co の状態方程式 (○は fcc 相, ●・■は hcp 相に対する値)

対する圧力効果, hcp 相の軸比の圧力変化, そして状態方程式を調べた。

hcp 相と fcc 相は約 15 GPa まで共存するが, それ以上の圧力では fcc 相は消滅し, hcp 相だけになる。また, hcp 相の軸比 c/a は圧力によってしだいに減少することがわかり 80 GPa では $c/a=1.607$ くらいになる (図7.17)。圧力-体積曲線 (図7.18) より決定した体積弾性率とその圧力微分はそれぞれ $B_0=199$ GPa, $B'_0=3.6$ であった。

文 献

- 1) 無機材質研究所研究報告書 第63号
- 2) K. Takemura, O. Shimomura, and H. Fujihisa, Phys. Rev. Lett. **66**, 2014 (1991).
- 3) D. Glötzel and A. K. McMahan, Phys. Rev. **B20**, 3210 (1979).
- 4) A. K. McMahan, Phys. Rev. **B29**, 5982 (1984).
- 5) K. Takemura, Phys. Rev. **B44**, 545 (1991).
- 6) K. Takemura and H. Fujihisa, Phys. Rev. **B47**, 8465 (1993).
- 7) H. Olijnyk and W. B. Holzapfel, Phys. Lett., **100A**, 191 (1984).
- 8) H. Olijnyk and W. B. Holzapfel, J. de Phys. Colloq. **C8**, suppl. 45, 157 (1984).
- 9) Takemura Kenichi, Phys. Rev. **B50**, 16238 (1994).
- 10) J. C. Duthie and D. G. Pettifor, Solid State Commun. **27**, 613 (1978).
- 11) D. Singh and D. A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. **B42**, 8885 (1990).
- 12) J. A. Moriarty, Phys. Rev. **B10**, 3075 (1974).
- 13) Takemura Kenichi, Phys. Rev. Lett., **75**, 1807 (1995).
- 14) O. Schulte, A. Nikolaenko, and W. B. Holzapfel, High press. Res. **6**, 169 (1991).
- 15) J. Hafner and V. Heine, J. Phys. F: Met. Phys. **13**, 2479 (1983).
- 16) R. W. Lynch and H. G. Drickamer, J. Phys. Chem. Solids **26**, 63 (1965).
- 17) S. Meenakshi, V. Vijayakumar., B. K. Godwal, and S. K. Sikka, Phys. Rev. **B46**, 14359 (1992).
- 18) W. Potzel, M. Steiner, H. Karzel, W. Schiessl, M. Köferlein, G. M. Kalvius, and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **74**, 1139 (1995).
- 19) L. Brewer, Science **161**, 115 (1968).
- 20) K. Takemura, O. Shimomura, K. Hase, and T. Kikegawa, J. Phys. F: Met. Phys. **18**, 197 (1988).
- 21) H. Fujihisa and K. Takemura, Phys. Rev. B (in print).
- 22) V. L. Moruzzi and A. R. Williams, Phys. Rev. **B14**, 4199 (1976).

7.2 非晶質 H₂O の相関係

7.2.1 はじめに

ここでは, ガラス/アモルファスの物質科学で, 現在, 最もホットで重要な話題の一つであるポリアモルフィズム (結晶にいろいろな構造があるように, 非晶質状

態の構造にも多くの異なる構造があること) に関し、我々がこの5年間に行ったアモルファス氷 (H_2O) の高圧力実験を簡単に記す。その結果は、「ポリアモルフィズムの確認」と「アモルファス間のヒステリシスを持つ1次相転移」という2つの論文^{1,2)}に集約されるが、どちらもポリアモルフィズムの存在を初めて適切に証明するもので、ガラス/アモルファスの科学を豊かにする極めて重要な成果と思う。また、新しいガラス材料創製のための基礎研究となるだけでなく、広く相転移現象や、液体や生体高分子の構造にも含蓄がある。

三島は1984年及び1985年に L. D. カルバート, E. ウオーリと共同の高圧力実験から「アモルファス氷には、大別して、密度が約20%異なる低密度と高密度の2種類があり、それらの中で(見かけ上)1次の(非晶-非晶)相転移をする」ことを発表した^{3,4)}。この現象は(液体-気体の1次相転移, ヘリウム液体のI-II転移以外にも)「結晶と同様に、非晶質状態にも多形(ポリアモルフィズム)がある」ことを明瞭に示す最初の例と思われる⁵⁾。

しかし、一方で、「ガラスやアモルファスの構造は、本来、外部応力に対し連続的に変化すべきものであり、アモルファス氷の非晶-非晶相転移は、単に「応力に対しアモルファス構造の変化が遅れること」を示した緩和現象に過ぎない」との見方があった。即ち、1989年の時点で、ポリアモルフィズムを信じる人もいれば信じない人もいるという状況であった。この曖昧な状況を打破するために、我々はアモルファス氷に関する2つの高圧実験を行った。

7.2.2 アモルファス氷の「ポリアモルフィズム」の確認実験¹⁾

ここでは気相蒸着法で作った低密度アモルファス氷をダイヤモンド・アンビル・セルで加圧して低密度アモルファスと高密度アモルファスの間の相境界を温度を変えて観察し、アモルファスの多形の存在について調べた。

出発物質の低密度アモルファス氷は、真空中で水蒸気をゆっくりと80-105Kの銅の基盤に蒸着して作った。熱測定の結果から、蒸着した氷のほとんどが低密度アモルファス相であると推定できた。

2つのアモルファス相の境界を容易に捕らえるために、低密度アモルファス相をダイヤモンドアンビルでガスケットを使わずに直接加圧した。銅基盤から剥し落とした低密度アモルファス氷のパウダーを約110K以下の温度に保ってダイヤモンド・アンビル・セルにセ

ットし、77Kで試料を実体顕微鏡で観察しながら加圧した。次にダイヤモンド・アンビルで試料に高圧をかけたままダイヤモンド・アンビル・セル全体を昇温していった(図7.19)。約130K以上の温度で試料周辺部に境界線が出現した(図7.19のD)。試料への入射光や反射光の角度を変えて出現した境界線のコントラストを調べたところ、境界線Dはかなり急激な試料の密度変化に対応していることが分かった。約150K以上の温度になると、他のいくつかの相境界線が出現して、氷

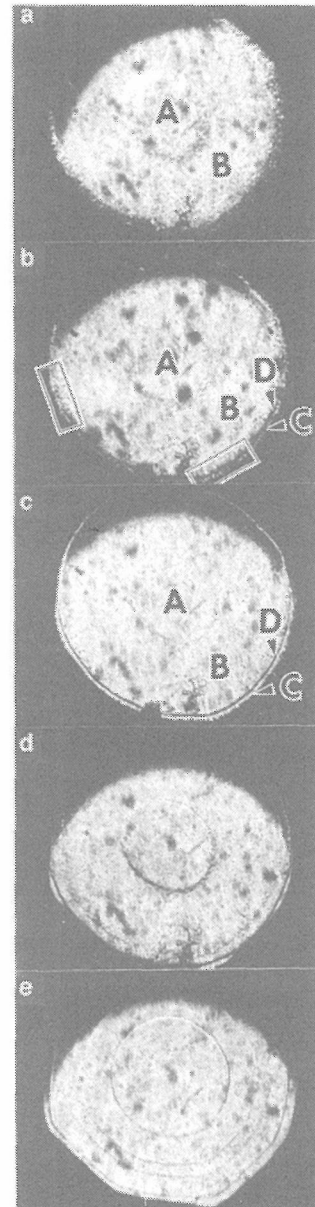


図7.19 ダイヤモンド・アンビル・セルで直接加圧した H_2O の昇温中の実体顕微鏡写真。圧力勾配のため中央ほど圧力が高い。a: 約105K; b: 約130K; c: 約145K; d: 約160K; e: 約200K。Aは結晶相で多分水VII'。Bは高密度アモルファス相。Cは低密度アモルファス相。Dは低密度と高密度のアモルファス間の相境界。図のeの4つの境界は端から順番に氷Ih → II → V → VI → VIIIの相境界に相当する

の高圧結晶相ができたことを示した。

氷のアモルファス相を同定するために、物質工学工業技術研究所と共同して、約 $50\mu\text{m}$ に集光した Kr^+ レーザー光を、約 105K に保った試料にあてて、その場観察のラマン測定を行った。試料の厚さが薄いためにスペクトルのSN比が悪く、O-Hの振動スペクトルは明瞭でないが、O-Hバンドの輪郭からアモルファスか結晶かは区別できた。

図7.19のAは結晶であり、おそらく氷VII'と推定できた。図7.19のBとCはどちらも幅の広いO-Hバンドを持ち、アモルファスであった。B相とC相のピーク周波数、B-C境界付近の圧力、相境界線Dの温度変化などをこれまでに報告された観測と比較して、B相とC相がそれぞれ高密度アモルファス相と低密度アモルファス相であると結論した。

低温ではジグザグして不明瞭であった低密度アモルファスと高密度アモルファスの間の相境界は、温度を約 130K 以上にあげていくと、次第に明瞭にそして見かけ上は直線的になっていった。境界線の両側の氷の粒界がほとんど動かず薄れて消えていく一方で、図7.20で見られるように、引っ込んだ境界Aは前進し突き出した境界Bは後退した。これらのことは温度が上昇するにしたがいアンビル内の圧力分布がスムーズになるこ

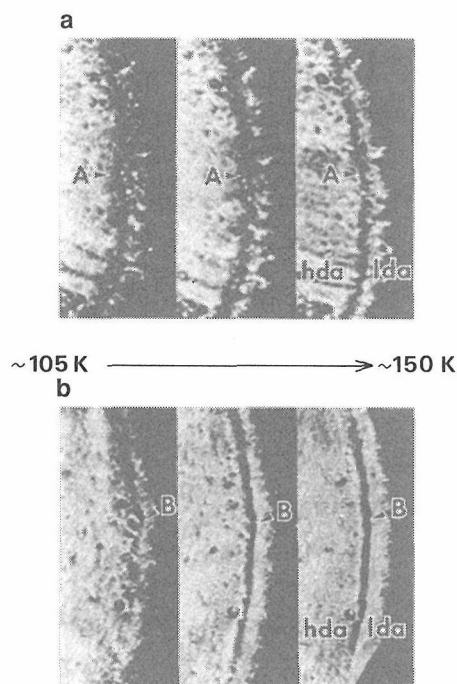


図7.20 105K から150K にかけての昇温中の低密度と高密度のアモルファス間の相境界の顕微鏡写真。図6.4.1の四角の囲いの拡大写真。aのAとbのBで示される相境界の前進と後退は、それぞれ低密度(lda)→高密度(hda)と高密度→低密度のアモルファス間の転移が起きていることを表す

と、低密度と高密度のアモルファス間の転移が見かけ上、狭い圧力領域で可逆的に起きていることを示している。これは即ち氷のアモルファスに低密度と高密度の多形があることを示し(ポリアモルフィズム)、一つのアモルファス相の中での構造の緩和現象とは考えられない。もし緩和現象だとすると、アモルファス氷は温度の上昇と共に低密度から高密度にもっと緩やかに変化すると考えられ、密度変化を表す境界線が高温になるほど明瞭になってくることはない。

7.2.3 アモルファス氷の間のヒステリシスを持つ1次相転移の確認実験²⁾

前述のダイヤモンド・アンビル・セルを使った実験では、アモルファス氷のポリアモルフィズムとそれらの間の可逆的な転移が明瞭に示されたが、転移体積と転移圧力をきちんと測定できなかった。アモルファス間の相転移は1次に見えるが更に決定的な証拠が欲しい。そこで、アモルファス氷の体積測定を行って転移の様子を調べ、この転移がヒステリシスを持つ1次の相転移であることを再確認した。

測定では、 1.10g の蒸留水をインジウム金属の容器に入れ、これを鋼鉄製ピストン-シリンダ装置で圧縮した⁶⁾。この装置を液体窒素で冷却し、窒素蒸発後の試料温度の上昇中に 1.2GPa までの圧縮と減圧を繰り返した。この間、ピストン変位、シリンダ温度、プレス荷重を測定した。この実験の過程でできた低密度と高密度のアモルファス氷或いは氷Icを 77K に再び冷却し、幾度も同様の加圧減圧測定を繰り返した。また、試料を変えて2度目の測定を行い、同じ結果を得た。

次に、同量のインジウムだけを使って同様に圧縮と減圧を繰り返し、氷の時とインジウムを時のピストン変位の差から、氷の体積を約 $\pm 0.02\text{cm}^3$ の精度で求めることが出来た。

低密度と高密度のアモルファス氷の同定は、1気圧 77K にクエンチした試料のX線回折で行った。高密度アモルファス幅の広いハローリングは、水のリングに似ており、低密度アモルファスの比較的狭いハローリングとは明らかに異なっている。

$235\text{--}245\text{K}$ の温度で高圧結晶氷を加圧・減圧したときの氷の体積変化を図7.21に示す。これらの氷結晶の体積は文献値と良く合ひ、体積測定が信頼できることを示している。

さて、図7.22は一定温度($\sim 135\text{K}$)で加圧・減圧・再加圧を繰り返した時のアモルファス氷の体積変化である。この図でdは約 145K で氷結晶Icを加圧した時

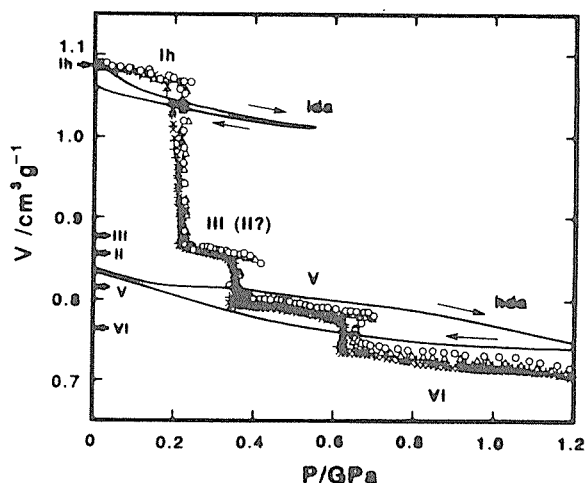


図7.21 235-245Kでの水体积の圧縮曲線(○△)と減圧曲線(×+)。縦軸に報告されている氷結晶の1気圧98Kにおける体積を矢印で示す。77Kにおける低密度(lda)と高密度(hda)の圧縮曲線も示してある

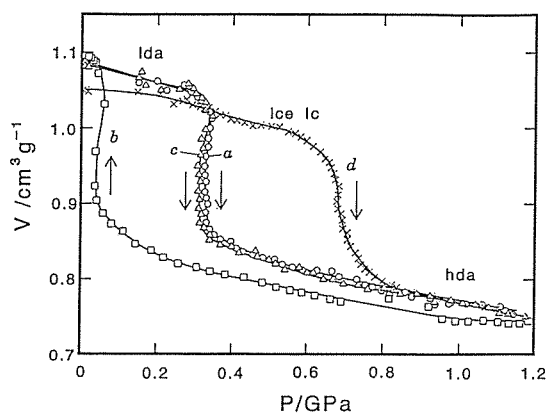


図7.22 130Kから140Kにかけて昇温中にアモルファス氷を圧縮(a)、減圧(b)、再加圧(c)したときの氷の体積変化。(d)は約145Kで氷結晶Icを加圧したときの体積変化

の体積変化である。低密度アモルファス氷(lda)は加圧により約0.3GPaで高密度アモルファス氷(hda)に転移し(図のa)、できた高密度アモルファス氷は減圧で低密度アモルファス氷に逆転移し(図のb)、更にこれを再加圧すると低密度から高密度のアモルファスに再度転移する(図のc)。即ち、転移は、約0.2GPaの転移圧力を中心に、約20%の体積変化と圧力ヒステリシスを伴って、可逆的且つ急速に(不連続に)起こり、再現性もある。これは「転移が1次の相転移である」ことを示している。

観測された全ての相転移点を圧力-温度相図の図7.23に示すが、約140-160K以上の温度では、低密度と高密度のアモルファス氷は容易に結晶化する。120-140Kでアモルファス間相転移が観察され、圧力ヒステリシスは低温ほど大きくなる。120K以下では高密度アモルファス氷は1気圧にクエンチされる。

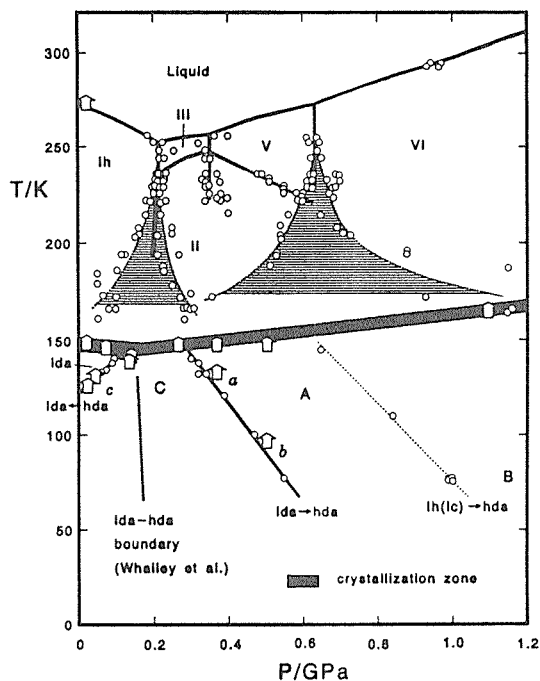


図7.23 この実験で観測された全ての転移を示した氷の相図。(丸は圧力誘起相転移、矢印は温度誘起相転移。) a, b, cでは転移に伴う発熱が観測された。AとBの高密度アモルファス氷、および、Cの低密度アモルファス氷を1気圧77Kにクエンチし、そこで撮ったX線回折像は、それぞれ高密度と低密度のハローリングを示す。AとBの回折像は見かけ上は同じ。ウオーリ等の推定した準安定状態の低密度と高密度アモルファス氷の間の“平衡”相境界線も図に示す

図7.23のa, b, cでは、別に行った示差熱測定により、転移に伴う発熱が記録された。この発熱はおそらく転移がアモルファス間の“平衡な”相境界線上で起こらず、エネルギーの高い状態から低い状態にカイネティックに起きているためと考えられる。

図7.24の縦軸は、低密度(lda)と高密度(hda)のアモルファスそれに液体の水の体積で、温度と圧力で体積がどう変わるかを見たものである。2つのアモルファス構造は明瞭に区別され、その体積差は77Kから140Kまで温度を変えても同じである。この図の高圧側で、高圧の水の体積と高密度アモルファスの体積は同じであり、これらの2つが同じ構造をしていると暗示する。

アモルファス物質はその作製時の圧力や温度の条件次第で多様な密度のものができて良さそうであるが、水(H₂O)のアモルファスの場合、ガラス転移温度(120-140K)以下で0.2GPa辺りを境に常に低密度か高密度の2つの状態しかなく、中間の密度を持つアモルファス状態が見つからない。このことはガラス転移温度直上の液相(水)に約0.2GPaを境に密度の全く異なる2

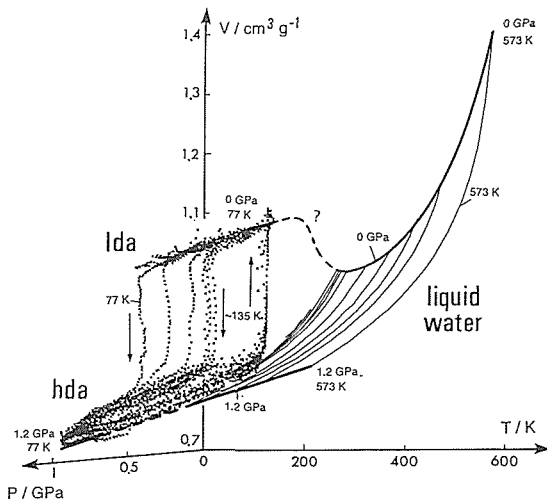


図7.24 種々の圧力温度条件で測定した低密度 (lda) と高密度 (hda), および水の体積の実験値。77K, 100K, 121K での低密度アモルファスから高密度アモルファスへの転移と約135K におけるアモルファス間の可逆的な転移が矢印で示されている。0 GPa での破線は高温の水が4度Cの密度極大をへて低密度アモルファス相に向かって行く様子を推測したものである

つの状態 (液相) がある可能性を示している。

7.2.4 おわりに

偶然にも全く同時期に計算機を使った低温のアモルファス水の加圧実験がボストン大学スタンレー研究室で行われ⁷⁾, その結果は我々の実験結果と驚くほど良く一致した。今やポリアモルフィズムとアモルファス間の1次相転移は確実になり, 研究は2つのアモルファスと液体の関係に移っている^{2,7)}。例えば, 水を低密度アモルファス構造を持つ水と高密度アモルファス構造を持つ水の2つの異なる種類の水が2元混合系を作っているというモデルがモスクワの固体物理学研究所から提唱された⁸⁾。

氷は室温で融けるため材料価値に乏しいが, 水や氷

の高圧下の振る舞いは高圧を利用した材料開発に基礎的情報を提供できる。例えば, 圧密した GeO_2 ガラスの状態は, 低密度と高密度の異なる2つの GeO_2 アモルファス領域の混合体で記述できる, とする論文がアリゾナ州立大学から出ている⁹⁾。C. A. エンジェルがサイエンス誌¹⁰⁾で解説しているように, 液体をはじめとするアモルファス構造の理解は, 新しい段階に入ったと考える。

参考文献

- 1) O. Mishima, K. Takemura, and K. Aoki, *Science* 254, 406 (1991).
- 2) O. Mishima, *J. Chem. Phys.* 100, 5910 (1994).
- 3) O. Mishima, L. D. Calvert and E. Whalley, *Nature* 310, 393 (1984).
- 4) O. Mishima, L. D. Calvert and E. Whalley, *Nature* 314, 76 (1985).
- 5) ゲルの相転移は高分子と溶媒の多元系の現象であり, 液晶の相転移は非等方的な現象である。またプラズマのL-H遷移は流れの変化を伴う。これら類似の相転移と比較し, アモルファス水の相転移は「単体の等方的非晶質凝縮構造に, 区別すべき種類が存在する」ことを示す。ごく最近では「過冷却液体の水に2種類ある」ことが議論され始め [P. H. Poole, F. Sciortino, T. Grande, H. E. Stanley and C. A. Angell, *Phys. Rev. Lett.* 73, 1632 (1994).], ある酸化物 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$) では「2つの液相を持つ」ことが, 比較的強固な実験的裏付けとともに報告されている。[S. Aasland and P. F. McMillan, *Nature* 369, 633 (1994).]
- 6) インジウム金属は77Kにおいても柔らかく, その内部の圧力の静水圧性はほぼ保たれる。
- 7) P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann and H. E. Stanley, *Nature* 360, 324 (1992); *Phys. Rev. E.* 48, 4605 (1993).
- 8) E. G. Ponyatovskii, V. V. Sinitsyn and T. A. Pozdnyakova, *JETP Lett.* 60, 361 (1994).
- 9) K. H. Smith, E. Shero, A. Chizmeshya and G. H. Wolf, *J. Chem. Phys.* 102, 6851 (1995).
- 10) C. A. Angell, *Science* 267, 24 (1995).

8. 二段式軽ガス銃衝撃圧縮装置の開発に関する研究

8.1 はじめに

従来は第8グループの研究の活動の一部として、一段式火薬銃衝撃圧縮装置を使用し、衝撃圧縮法による合成に関する研究が行われていた¹⁾。1994年4月からは超高压力ステーションの活動の中に動的超高压力技術として新たに加わった。衝撃圧縮法は、熱力学的にエントロピー増加を伴う特殊な断熱圧縮であるため、化学合成場として非常にユニークな環境を与える。この状態は流体力学的な圧力であり、材料の強度を遥かに越えた圧力が発生できる点で静的ないし準静的な圧力場と異なる発生法及び利用法がある。特に、静的圧縮法とは(1)圧力場、温度場の継続時間が大きく異なることから衝撃圧縮法で得られる成長結晶は微小である。(2)圧力場、温度場の立ち上がり及び立ち下がりでの時間変化が大きいことから急速凍結のチャンスが大きくなる。(3)特に、粉体に対して圧力場、温度場の不均質性からくる反応の複雑さなどで著しい差がある。

このようなことから衝撃圧縮法を物質合成のために有効利用するには、必要な衝撃波の発生法やその利用のための技術開発、試料回収、及び衝撃圧縮状態の計測技術、解析技術の開発が不可欠である。

本報告書では、1994年から運転を開始した二段式軽ガス銃(NIRIM2ST-1)の発射実験の結果について報告する。

8.2 開発目的および作動原理

8.2 開発目的

本装置の開発目的は、強力な衝撃波を凝縮体中に発生させ、物質合成や物性測定を行い新しい材料開発に資することである。そのためには、(1)100GPa以上の衝撃圧が容易に、安定して発生できること、(2)平面性の良い衝撃波で解析が容易に行えること、(3)広範囲な衝撃条件の設定が容易に行える、などの必要条件を満足する必要がある。従って、比較的重い10g以上の飛翔体を超高速で平面衝突させ、衝撃波を発生させることのできる二段式軽ガス銃装置が設計された²⁾。

8.2.2 作動原理

本装置は、一段目で火薬燃焼ガスでピストンを駆動して、二段目の加速に利用する軽ガス(水素やヘリウ

ムなど)を断熱圧縮して、中央ガス溜に短時間保持しながらこの高温高压ガスで二段目の飛翔体の加速を行う。二段式軽ガス銃の基本原理³⁾は、火薬の燃焼ガスより低分子量の軽ガスを駆動ガスとして利用して、より有効な加速を行うことである。そのためには、中央ガス溜では軽ガスをピストンで圧縮すると同時に、いかに効率よく飛翔体の加速を行うかである。この動的状態についての解析については、計算機シミュレーションが役にたつ。

8.3 装置特徴

本装置は、5つの部分から構成されている。図8.1に全体構成図が示されているように、それらは火薬室、圧縮管、中央ガス溜、発射管、および試料観測部である。

8.3.1 火薬室

火薬室は、発射台に固定された本体部、火薬を装着する薬莢と、薬莢押さえ、点火玉ホルダーおよび点水玉押さえからなる。火薬室の役割は、限られた空間で火薬を燃焼させることにより発生する高温高压状態の燃焼ガスで、ピストンを圧縮管中で加速するために一時的にガス溜になることである。火薬室の内容積は、材料の強度以下で安全に使用するために最大内圧を300MPaとして、使用火薬のガス発生量から決められた最大使用火薬量を1kgとして設計した。ただし、比較的少量の火薬使用時でも十分に内圧を高めるために、薬莢の内径を2種類にして互換性を持たした。それぞれ内容積は、1.48ℓと3.25ℓである。火薬室の構造は図8.2に示されている。薬莢押さえネジは、最終的に油圧で押さえ込む。圧縮管との間にはステンレス製の外径140mmの第一ダイヤフラムをおき、一定の破断圧でピストンの加速が開始される。

8.3.2 圧縮管

圧縮管は火薬室本体と中央ガス溜を接続して、その中でピストンが火薬室側から中央ガス溜に向かって動くことにより、最初ピストンと中央ガス溜の間に封入された軽ガスを断熱圧縮し、最終的に中央ガス溜中の僅かな空間にまで圧縮する。圧縮管は長さ8m、内径81

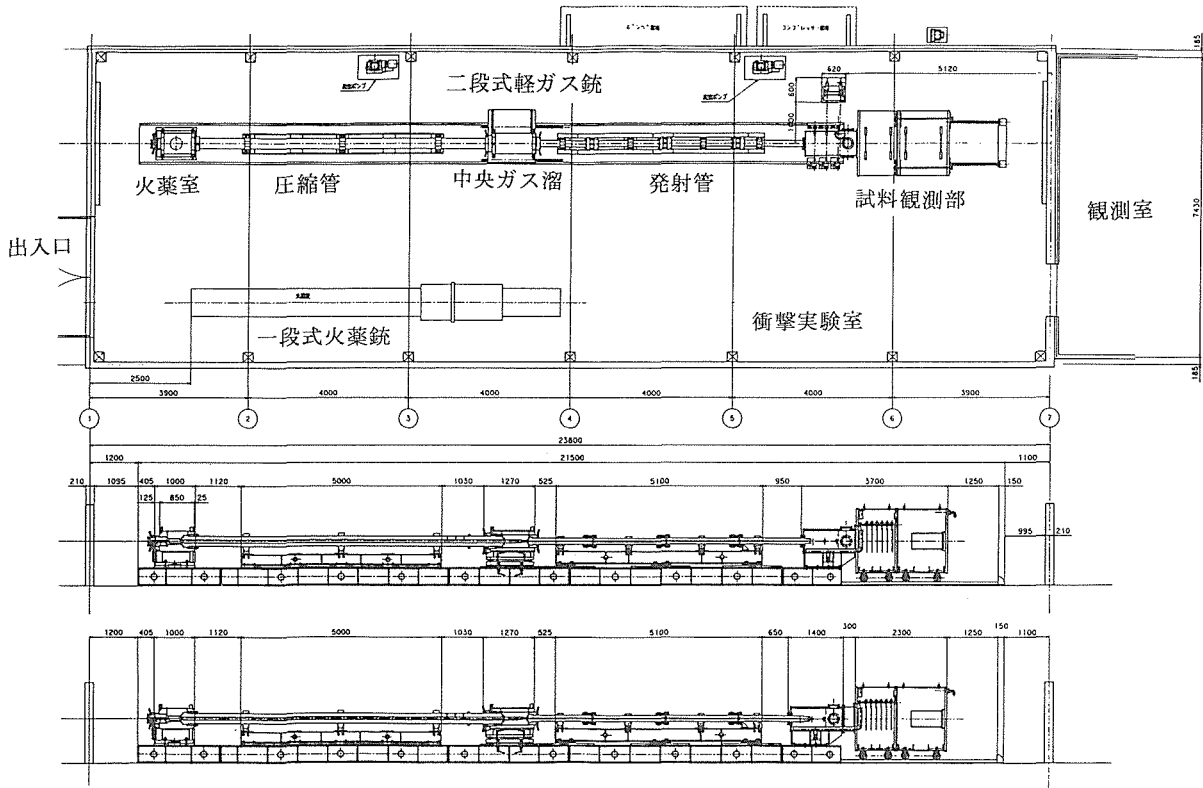


図8.1 衝撃実験室の二段式軽ガスと一段式火薬銃の設置状況。発射実験のコントロールは観測室で行う。

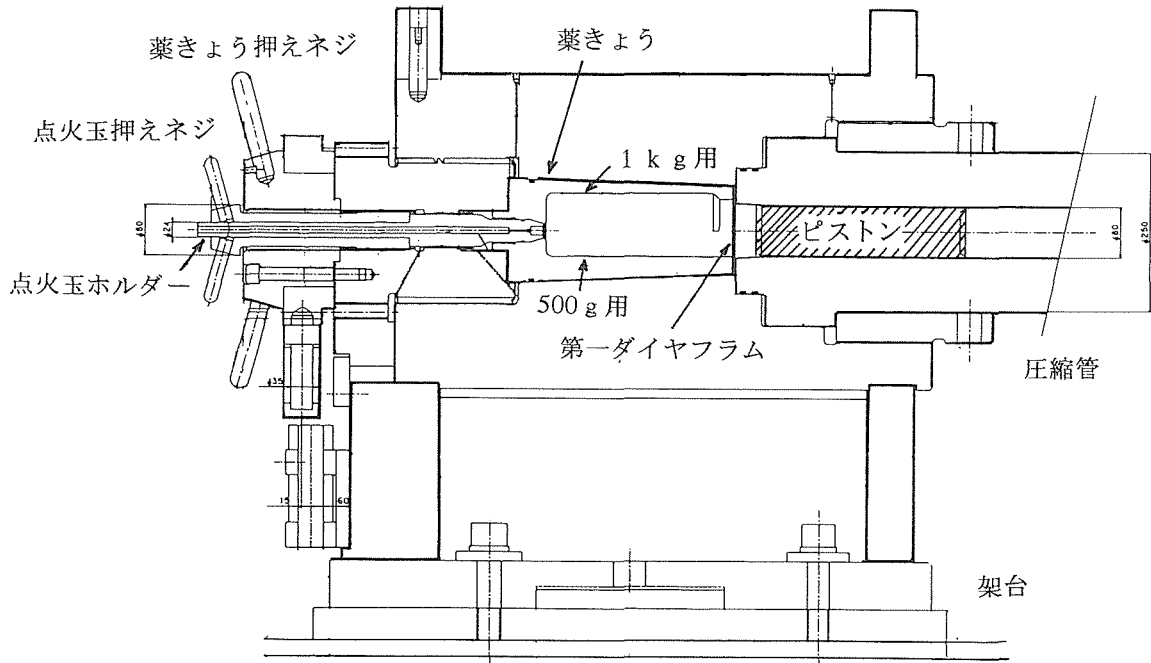


図8.2 火薬室の構造。薬きょうは火薬の使用量により500g用と1kg用の2種類を使い分ける。第一ダイヤフラムと始動前のピストンの位置が示されている。

mm, 外径250mmで架台に固定され、火薬室を中心に水平方向に3.5度回転できる構造になっている。内面はホーニング加工してある。圧縮管には、軽ガス導入用バルブ、燃焼ガス排気用バルブおよび真空排気用バルブがそれぞれ取り付けられている、また、ピストン速

度検出用に中央ガス溜側から1mから1.4mのところにはガス圧センサーが設置されていて、ピストン通過によるガス圧力の変化をモニターし、ピストン速度の算出を可能にする。各発射毎に圧縮管内は清掃をする。

ピストンは図8.3に示されたような構造で、中央部に

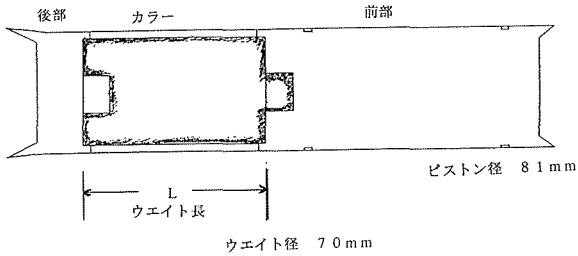


図8.3 ピストンの構造。ウエイト長Lを変えて重量を2～8kgに設定する。

金属の長さL (=80, 120, 160, 200mm)を変えてその重量が変えられるようになっている。通常の重量の範囲は2～8kgである。前部、後部およびカラーは変形が容易なように、高密度ポリエチレンで作られている。ピストンの外径は、圧縮管の内径よりオーバーサイズにできていて、全体を冷却して圧縮管中に挿入される。

8.3.3 中央ガス溜

中央ガス溜は圧縮間と発射管を接続するだけでなく、圧縮軽ガスの瞬間的な圧力容器となる。その内圧は、条件によっては1GPa程度にまでなることが予想される。また、圧縮管中を飛んできたピストンをこの中で減速停止する役目もある。従って、内部構造は図8.4に

示すように、頂角12度の円錐状の形をしている。外側は安全リングでおおわれている。圧縮間との接続はスパイラル状バックアップ付きOリングで、また発射管との接続は金属リングバックアップ、マイタリングバックアップ、及びOリングでシールされている。各発射毎に圧縮管と発射管から切り離し、中央ガス溜に停止したピストンを抜き、清掃を行い、次の実験のために飛翔体及び第二ダイヤフラムを装着する。そのためにX-Yステージ上を動くように設計された。さらにピストン抜きのため、圧縮管と接続脱着のため、発射管との接続脱着のためにそれぞれ油圧シリンダーを有する。

8.3.4 発射管

発射管は圧縮された軽ガスで飛翔体を加速する。発射管は、それぞれ長さ1604, 1798, 1798及び1794mmの4本つなぎで、外径は一部を除き150mmである。内径25mmと18mmの2本の発射管が架台ごと交換できるように固定されている。管内はホーニング加工してある。中央ガス溜に近い発射管同士の接続部は、内圧がまだかなり高く、中央ガス溜と発射管との同一のシール接続方式とした。発射管と中央ガス溜は、外径60mmで厚み1～3.5mmのSUS304製の第二ダイヤフラムで

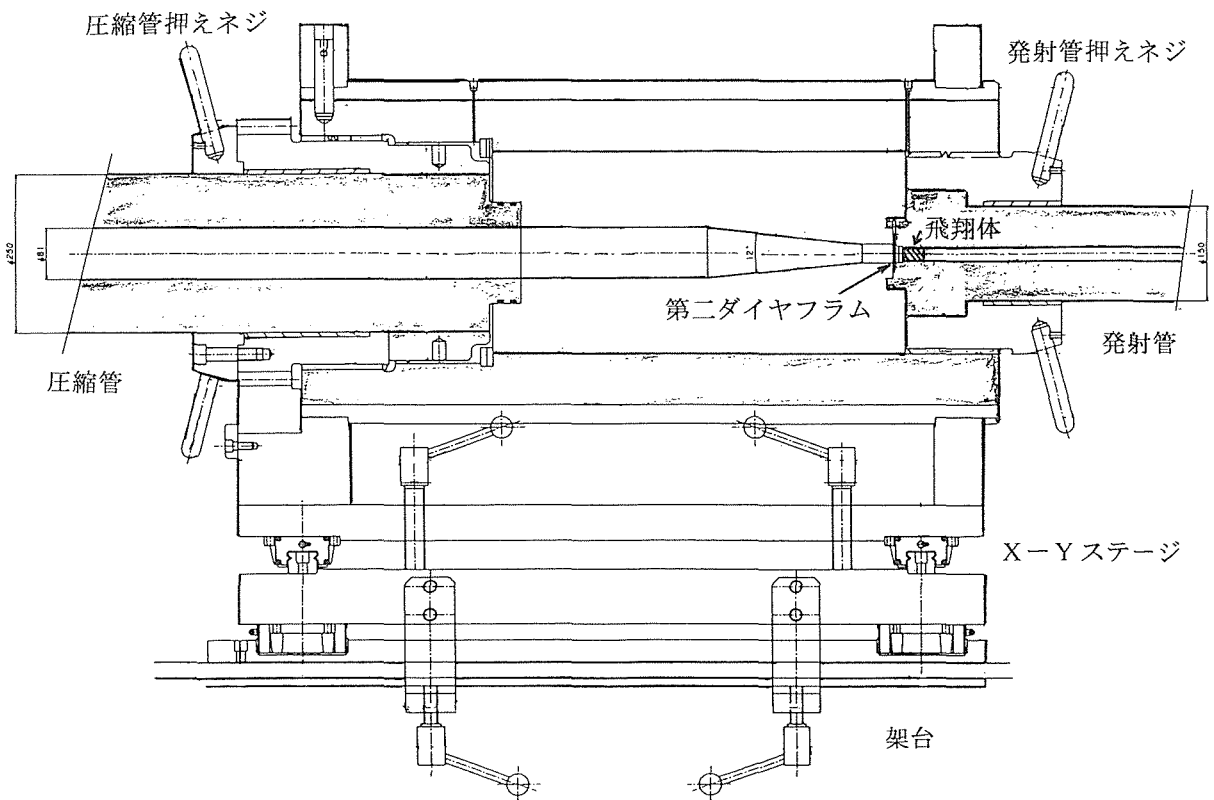


図8.4 中央ガス溜の構造。第二ダイヤフラムと始動前の飛翔体の位置が示されている。

隔離されている。圧縮ガス圧の上昇によりこのダイヤフラムは破断して、発射管中に最初装着されていた飛翔体の加速が開始される。発射管は、固定台とともに軸方向には中央ガス溜と結合されているだけで、自由にレール上を移動できる構造になっている。これは発射時の反動を吸収するためである。発射管の先端部は試料観測部の中に突き出ている。各発射毎に発射管内は、ワイヤブラシをハンドドリルで回転しながら送り込み、さらに溶剤のついたぼろ切れで掃除する。

飛翔体の構造は図8.5に示されているように、前面に金属飛翔板がうめ込まれている。前部はポリカーボネイト、後部は高密度ポリエチレン製である。飛翔体の重量は、金属板の厚さと材質により10~25gである。使用される金属板はアルミニウム、銅、ステンレス鋼、モリブデン、タングステン、タンタル、白金などである。

8.3.5 試料観測部

図8.6に示されたように、試料観測部は閉じた状態で4 mの長さを有し、外径1.6mの部分と外径0.6mの部分

分がある。全体の内容積は約4500 lで、使用された軽ガスは発射後に全部この部分に集まる。外径0.6mの部分では飛翔体の速度を計測するための連続X線源及びその検出器が設置されている。回収試料を置いたり、計測試料を支持するための部分、さらにその試料を観測するための窓及び飛行中の飛翔体の姿勢を観測するためのフラッシュX線源及びその受光フィルム板設置窓がある。外径1.6mの部分は、2つに分割されレール上を軸方向に移動できる。観測室内部は発射前に真空(0.1トル程度)に排気され、発射後に軽ガスが移動してきても充分な陰圧を実現できるような内容積を有する。また、衝突後の飛翔体を安全に停止させるため鉄板等が置かれている。さらに、試料観測部には、真空排気用口、パージ窒素ガス導入口、及び室外に排気するためのブローアへの排気口にそれぞれ、空気圧で遠隔操作できる弁がついている。

8.4 操作及び安全対策

本装置は、真空度のチェックや軽ガスの導入などは別にして、基本的に遠隔操作で必要な弁の開閉を行い、ガスの導入、排気が行えるような設計となっている。そのための操作盤は実験室とは別室の観測室に設置した。発射時には実験室は無人となる。

軽ガスとして水素を使用できるように、種々の安全対策が施された。空気と混合した時の水素の爆発範囲は4~75%であるから、水素濃度として4%を越えることがないようにする必要がある。最大水素使用量が約400 lであるから、全体的にみれば10000 l以上の空気と混合してしまう方法と電気スイッチなどの点火源をなくす方法とが考えられる。前者に対しては、漏洩が予想される部分には、その上にガス集合フードを設けかつ防爆ファンで常に排気すると同時にガス検知器でモニターし、もし一定のレベルを越える量が検出されたら、自動的に天井部に設けられた強力な、防爆タイプのベンチレーションが作動して局所的水素濃度の急速な低下を行うシステムを設けた。また、速やかに排気出来るように、高窓は開放できるシステムになっている。上部にある電灯は防爆タイプのみを使用し、かつホイストクレーンは水素使用時には、主電源は自動的に切断される。

最終的に水素が集まる試料観測部は、発射衝突確認後、直ちに急速な窒素ガスの導入で常圧まで持ってくる。これは、もし観測窓等に穴が生じて空気が入ってきても、水素濃度が爆発限界に達しないようにするためである。これまでのヘリウムを使用した発射実験で

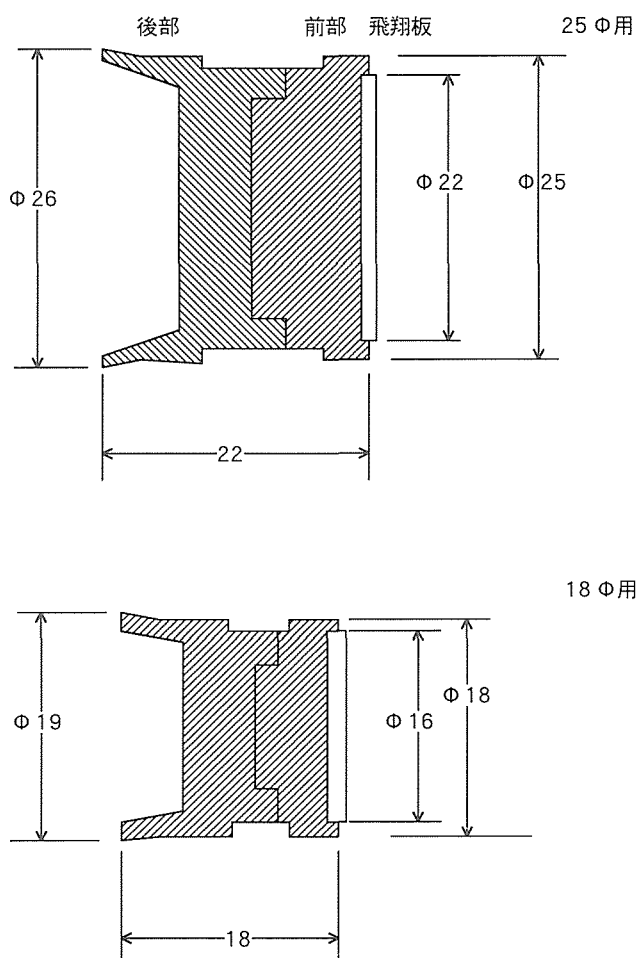


図8.5 飛翔体の構造。

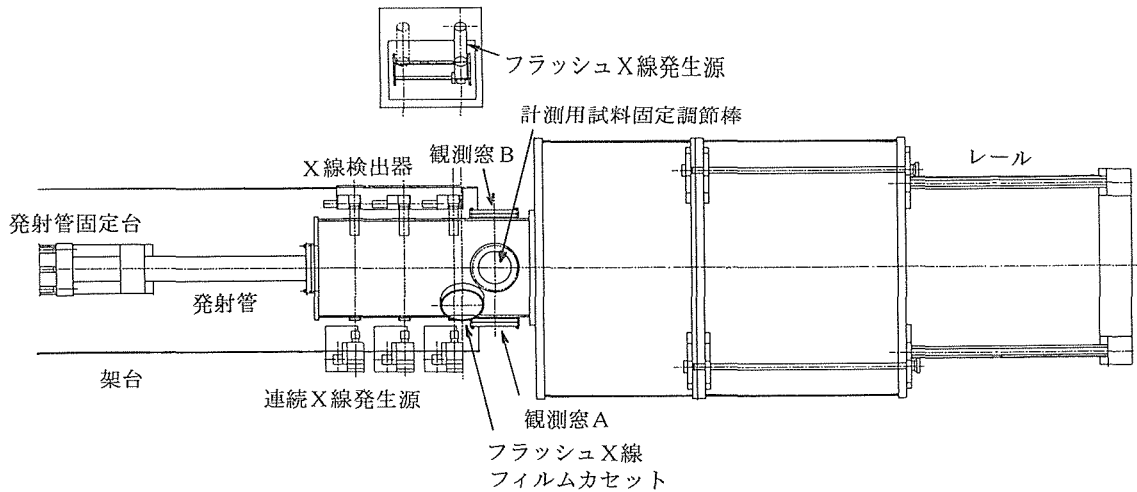


図8.6 試料観測部を上部から見た図。発射管の先端は観測部チャンパーの中に突き出ている。

は観測窓などのアクリル板に穴は生じないことが、確認されている。

8.5 計算機シミュレーション

8.5.1 シミュレーションの方法

数値解析は、一次元非定常圧縮性オイラー方程式にランダムチョイス法を適用して、圧縮管及び発射管力の気体の流れを解く方法⁴⁾を用いた。ピストン及び飛翔体は、それぞれ圧縮管と発射管との内壁面にすき間なく接し、その前後の圧力差で運動するものとし、その際壁面との摩擦は考慮に入れられた。ダイヤフラムは、前後の圧力差がある設定値を越えると時間遅れなく破膜するものとして仮定した。火薬の燃焼速度 V は、火薬室内の平均圧力が P のとき、 $V = bP^a$ (a, b は定数) で記述できるものとした。定数 a, b については一段式火薬銃の火薬量と飛翔体速度の測定結果から $a = 0.732$, $b = 2.0 \times 10^{-5}$ と決定した。ピストン(または飛翔体)速度 v は、ピストン(または飛翔体)重量 m 、ピストン(または飛翔体)の後部にかかる圧力 P_p 、前面にかかる圧力 P_f 、圧縮管(または発射管)の断面積 A 、管壁面との摩擦力 F とすると、

$$m(dv/dt) = A(P_p - P_f) - F$$

で表される。尚、火薬は日本油脂製無煙火薬 NY-500 で、第一ダイヤフラムの破断圧は30MPaとして一定とした。

8.5.2 駆動ガスヘリウムに対する解析結果

図8.7には火薬量に対するピストン速度が図示されている。ここでのピストン速度はピストン速度検出器が設置されている位置(ほぼ最大速度に達して、減速さ

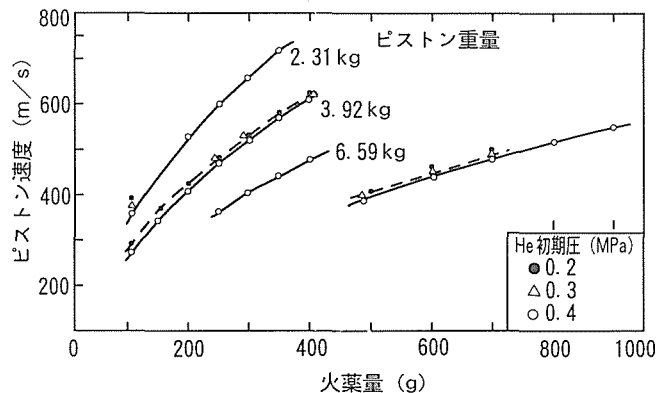


図8.7 ピストン速度の計算結果。速度は圧縮管出口から1.4m~1.0m奥の平均速度。ピストン重量6.59kgで火薬量400g~500gで不連続な変化は薬きょうの違いによる。

れ始める位置)での速度である。ピストン速度は初期ヘリウムガス圧0.2~0.4MPaでは大きな影響を受けないこと、また第二ダイヤフラムの破断圧が50~200MPa変化してもほとんど影響されないことがわかる。従って、ピストン速度は火薬量とピストン重量の関数で決まる。火薬量が500gを越えると薬夾の内容積が増大することによる変化がでてくる。

図8.8には飛翔体速度に対する第二ダイヤフラムの破断圧の関係が、火薬量、飛翔体重量、及び初期ヘリウム圧の関数として図示されている。計算された範囲では、初期ヘリウム圧が低いほど飛翔体速度は速くなる。第二ダイヤフラムの破断圧は高いほど飛翔体の加速は有効である。400gまでの火薬使用では、11gの飛翔体に対して最高速度6 km/sを越えることが示された。

8.5.3 駆動ガス水素に対する解析結果

ピストン速度については、初期ガス圧が0.4MPaの

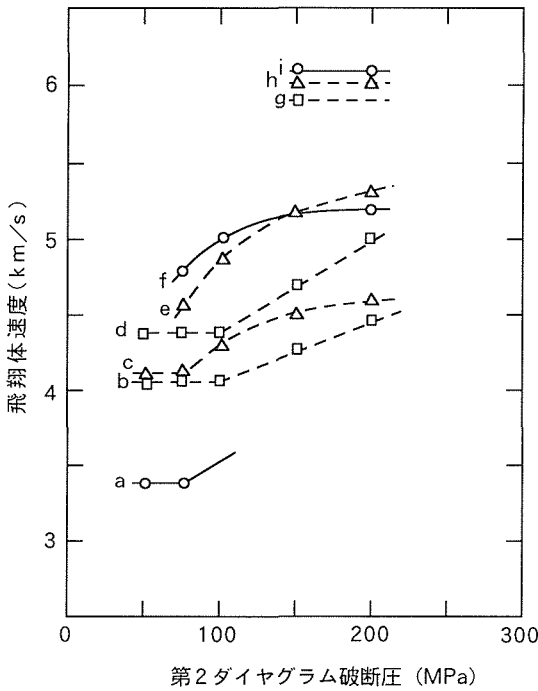


図8.8 ヘリウムでの加速による飛翔体速度の計算結果。条件はピストン3.92kgで、aは火薬100g、初期ヘリウム圧0.2MPa、飛翔体11.0g、bとcは火薬量250g、飛翔体18.0gで初期ヘリウム圧がbで0.4MPa、cで0.3MPa、d～fは火薬量250g、飛翔体11.0g、初期ヘリウム圧がdで0.4MPa、eで0.3MPa、fで0.2MPaの時である。g、h、iは火薬量400g、飛翔体11g、初期ヘリウム圧がgで0.4MPa、hで0.3MPa、iで0.2MPaの時である。

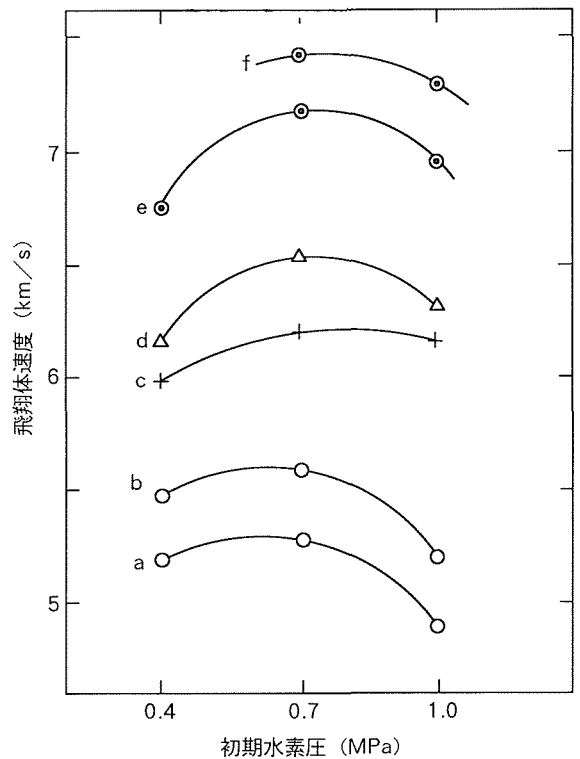


図8.9 水素での加速による飛翔体速度の計算結果。条件は飛翔体重量11.0gで、a～dはピストン3.92kg、aとbは火薬量250g、第二ダイヤフラム破断圧がaで100MPa、bで200MPa、cとdは第二ダイヤフラム破断圧が200MPaで火薬量がcで350g、dで400gの時、eとfはピストン6.59kg、火薬量900gで、第二ダイヤフラム破断圧がeで200MPa、fで300MPaの時である。

ときの同じ条件ではヘリウムの場合より僅かに速くなった。この場合のピストン速度とは、同じくピストン速度検出器が設置された位置でのピストン速度である。水素の場合、初期水素圧が0.4～1MPaでは、計算結果は図8.9に示したように、0.7MPa付近で飛翔体速度の最大値が得られる。このときには、ヘリウムに比べて初期ガス圧値が高くなるため、同一のピストン重量、火薬量などの場合では、ピストン速度は遅くなる傾向が見える。しかし、ヘリウムの場合と同じように、火薬量とピストン重量でほぼ決まってしまう。従って、全体的にはヘリウムの場合とピストン速度については大差はない。

飛翔体射出速度に関しては、他の条件を一定にして駆動ガスの種類を変えた場合、たとえば火薬量250g、初期ガス圧0.4MPa、飛翔体重量11.0g、ピストン重量3.92kg、および第二ダイヤフラム破断圧200MPaでは、ヘリウムで5.0km/sであるが、水素では5.5km/sとかなり速くなり、効果が現れる。400gまでの火薬使用量で水素使用時に、11gの飛翔体に対して6.6km/sまで加速できるものと計算結果は示している。1kgまでの火薬の使用で7km/sを越える速度が実現できるという

結果も得られている⁹⁾。

8.6 発射実験

8.6.1 ピストン速度計測

図8.10に発射実験で得られた圧縮管中のピストンの運動によるガス圧の履歴プロファイルが示されている。ピストン前面の軽ガスは、各ガス検知器での位置でステップ状に上昇し、ピストン通過後は燃焼ガスの断熱膨張がしばらく続き、その後燃焼ガス中に恐らく火薬室から反射してきた波との干渉によって応力波が発生していることがわかる。ガス圧力履歴プロファイルから明らかなように、ステップ状上昇の時刻は後に位置している検出器の方が早くなっている。これはピストン前面の軽ガス中にピストン前面から少し先の位置に応力波が生じ、単純な断熱圧縮ではないことから生じているものと考えられる。計算機シミュレーションでの結果もそのようになる。

従って、ピストン速度は検出器位置を通過した瞬間のガス圧力の急激な低下(図中、矢印で示す)によって算出するのが妥当であると考えられる。この方法で

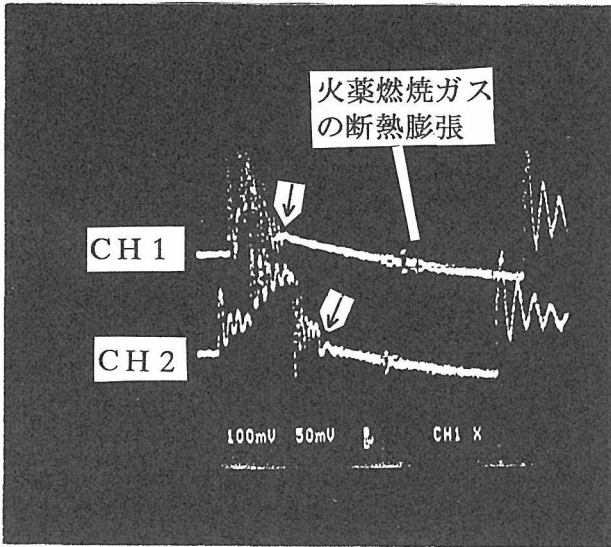


図8.10 圧縮管中のピストン移動によるガス圧の変化の実測プロフィール (発射実験 T-17)。

ピストンの速度は算出する。これまで測定された速度の範囲は300~500m/s であり、計算結果にほぼ一致する。

8.6.2 飛翔体速度計測

飛翔体速度は自由飛行中に、飛行方向に直交し約300 mm の間隔で走る、平行な 3 本の連続 X 線ビームを飛翔体が切断する信号を利用し計測される。受光側のスリットは 1 mm の幅を有し、検出器は調整時に遠隔操作で移動できるような機構を有する。X 線源は Mo ターゲットで通常 40kv・24mA の電源条件で使用する。また、リップルを 0.2% 以下に抑えてある。各信号の時間差は 50MHz のカウンターで読みとり、各ビーム間の飛翔体の平均速度は 0.3% 程度以内の精度で算出された。また、3 本のビームを用いて加速度の有無も検討された。その結果は図 8.11 に示されたように、誤差以上の速度変化は観測されず、チャンバー内での自由飛行中加速度はないと結論された。

実際、発射管内では 10^4 km/s^2 程度までの瞬間的な加速度を受け、飛翔体それ自体が破壊される恐れがあり、各実験毎に衝突前の飛翔体の形状ないし姿勢を観測する必要がある。このために 35ns 間 X 線をフラッシュし高速飛行中の飛翔体の静止画を撮ることによって、その判断を行った。観測されたフラッシュ X 線シャドウグラフを図 8.12 に示した。

8.7 今後の展開

本報告書では、二段式軽ガス銃衝撃圧縮装置の開発設計、およびその発射実験結果をまとめた。ルーチン

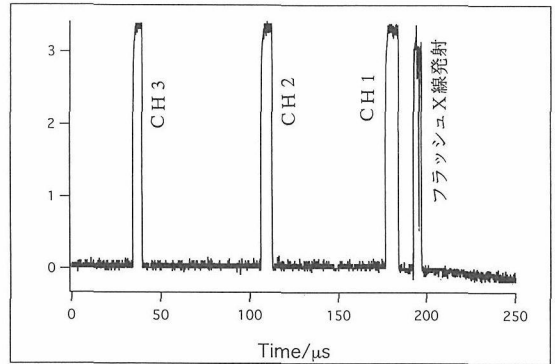


図8.11 飛翔体速度計測用信号とフラッシュ X 線発射時刻モニター。飛翔体は連続 X 線ビーム CH3, CH2, CH1 と次々に切断し、それぞれ検出器から信号を出す。その信号の一つをトリガーとしてある遅延時間後、フラッシュ X 線が発射された (発射実験 T-20)。

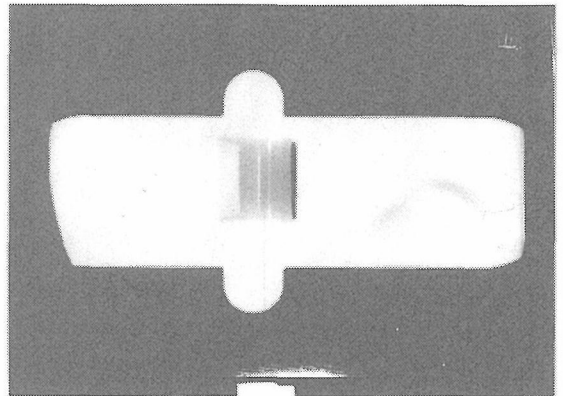


図8.12 フラッシュ X 線シャドウグラフ法による自由飛行中の飛翔体の姿勢観察結果。フラッシュ時間は約 35ns 秒間。

の発射実験として飛翔体速度 5.2km/s が実現できた。今後は更に安定した高速化を目指し、動的超高压力の発生と利用のための基礎的な技術開発と利用技術、衝撃圧縮状態のその場観測技術開発を進める必要がある。そのためには駆動ガスがヘリウムの場合どこまで飛翔体速度が実現できるのか、あるいは駆動ガスを水素として飛翔体加速をより有効に行うかという方向が考えられる。ただ、同時に計測技術の開発も進めなければならない。その技術開発を確実なものにした上で、飛翔体の高速化を目標とすべきである。また、高速化を目指す上では発射管内面の状態がどのように効いてくるかも、また現在使用している飛翔体がより大きな加速度に耐えられるか、などの重要と思われる項目のチェックを行わなければならない。

参考文献

- 1) 関根利守, 無機材質研究所研究報告書第80号 (1994) 64-71.

- 2) 関根利守, 第35回高压討論会講演要旨集 (1994) 156. 5) 松村知治, 関根利守, 高山和喜, 第35回高压討論会 (1994)
3) W. D. Crozier and W. Hume, J. Appl. phys., 28 (1957) 157.
892.
4) 松村知治, 高山和喜, J. J. Gottlieb, 日本機械学会論文集
B56 (1990) 142.

9. 残された問題点と将来の展望

大容量超高压合成装置の開発研究に関して、FB30H型ベルト装置の開発が試料構成部品の最適化や高温発生を中心に行われた。その結果、8 GPa、2500°C領域の超高压高温合成実験を安定して高精度に行うことができるようになった。残された最大の問題は、発生圧力を10 GPa 領域まで拡大することである。このため、FB40HとFB60Hの2種の大型装置を導入した。現在、これらの装置で、超高压化の前段階として不可欠な6 GPa、8 GPa 領域の最適化を行っている。これをできるだけ早く完了し、10 GPa 領域の超高压発生技術を確立しなければならない。特に、10 GPa 領域では、黒鉛ヒーターのダイヤモンド変換が深刻な問題となることが予想される。黒鉛に変わるヒーター材料の開発は重要な課題である。

第4期後半で導入されたレーザー加熱ダイヤモンドアンビル装置(DAC/レーザー装置)は、100 GPa以上の超高压、数千度の超高温を発生でき、かつ超高压装置内の試料を光やX線で直接観察できるので、これが完成すれば超高压下の材質研究に大きな力を発揮すると思われる。現在、レーザービームを試料に照射できるようになり、超高压高温発生が可能となったが、まだ実験システムとしては完成していない。当面の課題として、超高压ガス充填装置がある。DAC/レーザー装置で超高压高温実験を行うには、アルゴンなど希ガスを圧力媒体としてDAC内に導入して、高熱伝性のダイヤモンドアンビルから試料を熱的に絶縁する必要がある。また、様々な合成雰囲気を実現するために、窒素や水素等を直接圧力媒体として充填することも必要になる。このために、圧力媒体となるガスを加圧して高密度状態とし、DAC内へ充填する装置を導入する必要がある。また、エキシマレーザーやラマン分光系を導入し、超高压反応の促進や生成物の同定ができるようにすることも実験装置としての能力を高めるために必要である。勿論、超高压高温発生装置であるから、圧力・温度発生領域の拡大、その安定化、測定、制御等は基本的な技術開発課題であり、早急に確立しなければならない。

2段式軽ガス銃衝撃圧縮装置についても、現在、性

能試験を行っている段階であるが、ヘリウムを駆動ガスとして飛翔体速度5.2 km/sが実現できた。今後は更に安定した飛翔体の高速化を目指し、衝撃圧の発生と利用のための基礎的な技術開発と利用技術、衝撃圧縮状態のその場観測技術開発を進める必要がある。そのためには駆動ガスがヘリウムの場合どこまで飛翔体速度を上げることができるのか、水素を用いた場合はどうか、明らかにしなければならない。同時に計測技術の開発も進めなければならない。その技術開発を確実なものにした上で、飛翔体の高速化を目標とすべきである。また、高速化を目指す上では発射管内面の状態がどのように効いてくるか、現在使用している飛翔体がどの程度の大きさの加速度に耐えられるか、など重要と思われる項目のチェックを行わなければならない。

HPSでは、従来より、開発した超高压装置を用いて超高压下の材質研究を行い多くの成果を挙げてきた。第5期も、装置開発と密接に関連させながら、二つの課題、即ち、新高密度物質の探索と合成に関する研究、及び、超高压物質の材料化に関する研究に積極的に取り組み、先端的な研究成果を出して行きたい。

前者については、DAC/レーザー装置や2段式軽ガス銃圧縮装置を用いて、100 GPa以上、数千度におよぶ広範な圧力、温度条件下で、単体元素はもちろん酸化物、硫化物、窒化物、炭化物、ほう化物等広く新高密度物質の探索・合成研究を行うつもりである。ただ、上記超高压装置がまだ立ち上げ途中ということもあり、当面、研究遂行に制約が伴うが、装置開発と平行して進めて行く。

後者については、FBHベルト型超高压合成装置を用いて、ダイヤモンド、cBN、B-C-N系化合物を中心とした新規超硬質材料の開発研究を行う予定である。これらの問題点については、3章から5章において、それぞれの研究項目について述べた。勿論、これらの物質以外の既知あるいは新たに見いだされた超高压物質についても材料的興味から合成研究を行う。これらの研究は、ベルト装置の発生圧力が10 GPa以上に拡大されることによって新しい展開が期待される。高度な超高压技術を武器に先端的な材料を開発して行きたい。

10. 研 究 成 果

10.1 誌上発表

(投稿)

- O. Mishima, T. Nagashima, T. Osawa and S. Yamaoka, "Melting of NaCl in a heater as a simple temperature monitor", *Rev. Sci. Instrum.*, 61, 2258 (1990).
- O. Mishima and T. Osawa, "A cubic boron nitride P-N diode: fabrication in a large-volume press", *High Pressure Res.*, 5, 810 (1990).
- O. Mishima, "Cubic boron nitride pn junction made at high pressure", *Mater. Sci. Forum*, 54 & 55, 313 (1990).
- O. Mishima, "Cubic boron nitride crystals grown at high pressure: pn junction, crystallographic polarity and some properties", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 162, 555 (1990).
- M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, "Synthesis of diamond from graphite-carbonate systems under very high temperature and pressure", *J. Cryst. Growth*, 104, 578-581 (1990).
- M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, "High pressure synthesis of diamond in the systems of graphite-sulfate and graphite-hydroxide", *Jap. J. Appl. Phys.*, 29 (7) L1172-1174 (1990).
- H. Kanda, M. Akaishi and S. Yamaoka, "Morphology of synthetic diamonds grown from Na₂CO₃ solvent-catalyst", *J. Cryst. Growth*, 106, 471-475 (1990).
- H. Kanda, T. Osawa and S. Yamaoka, "Differences in morphology and impurity content of synthetic diamond grown from molten nickel", *J. Cryst. Growth*, 99, 1183-1187 (1990).
- Z. Zheng, H. Kanda, T. Osawa and S. Yamaoka, "Inhomogeneous oxidation rate measured on the (110) cross-section of synthetic diamonds", *J. Mat. Sci. Let.*, 9, 331-333 (1990).
- S. J. Li, M. Akaishi, T. Osawa and S. Yamaoka, "Sintering behavior of the diamond-super invar alloy system at high temperature and pressure", *J. Mat. Sci.*, 25, 4150-4156 (1990).
- H. Kanda, M. Akaishi and S. Yamaoka, "Impurity distribution among vicinal slopes of growth spirals developing on the {111} faces of synthetic diamonds", *J. Cryst. Growth*, 108, 421-424 (1991).
- M. Akaishi, T. Osawa and S. Yamaoka, "Synthesis of fine-grained polycrystalline diamond compact and its microstructure", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 74 (1) 5 (1991).
- S. M. Hong, M. Akaishi, H. Kanda, T. Osawa and S. Yamaoka, "Dissolution behavior of fine particles of diamond under high pressure sintering conditions", *J. Mat. Sci. Let.*, 10, 164-166 (1991).
- H. Kanda, M. Akaishi and S. Yamaoka, "Morphology of Synthetic Diamond Grown from Carbonate Solvent-Catalysts", in *Proc. 2nd Int. Conf. on New Diamond Science and Technology*, ed. by R. Messier et al., pp. 105-110, MRS, Pittsburgh (1991).
- M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, "Synthesis of Diamond Using Non-metallic Catalysts", in *Proc. 2nd Int. Conf. on New Diamond Science and Technology*, ed. by R. Messier et al., pp. 111-116, MRS, Pittsburgh (1991).
- S. M. Hong, M. Akaishi, T. Osawa and S. Yamaoka, "Synthesis of Fine Grained Polycrystalline Diamond Compacts", in *Proc. 2nd Int. Conf. on New Diamond Science and Technology*, ed. by R. Messier et al., pp. 155-160, MRS, Pittsburgh (1991).
- J. K. Park, M. Akaishi, S. Yamaoka, O. Fukunaga, K. Y. Eun and D. N. Yoon, "Formation of Bridges between Diamond Particles during Sintering in Molten Cobalt Matrix", in *Proc. 2nd Int. Conf. on New Diamond Science and Technology*, ed. by R. Messier et al., pp. 161-164, MRS, Pittsburgh (1991).
- H. Sei, M. Akaishi, H. Kanda, T. Osawa, S. Yamaoka, "Epitaxial Growth of cBN Crystal on Diamond", in *Proc. 2nd Int. Conf. on New Diamond Science and Technology*, ed. by R. Messier et al.,

- pp. 1057-1062, MRS, Pittsburgh (1991).
- M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, "Synthesis of Sintered Diamond with Calcium Carbonate and its Physical Properties", *J. Hard Materials*, 3 (2) 75-82 (1992).
- S. Yamaoka, M. Akaishi, H. Kanda and T. Osawa, "Crystal Growth of Diamond in the System of Carbon and Water under Very High Pressure and Temperature", *J. Crystal Growth*, 125, 375-377 (1992).
- T. Taniguchi, J. Tanaka, O. Mishima, T. Ohsawa and S. Yamaoka, "High Pressure Synthesis of Semiconducting Be-doped Polycrystalline Cubic Boron Nitride and Its Electrical Properties", *Appl. Phys. Lett.*, 62(6) 576-578 (1993).
- M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, "Phosphorus: An Elemental Catalyst for Diamond Synthesis and Growth", *Science*, 259, 1592-1593 (1993).
- 山岡信夫, 赤石 實, 神田久生, 大沢俊一, 谷口 尚, 清 晴彦, 福長 脩, "8 GPa 常用ベルト型超高压合成装置の開発", *圧力技術*, 30(5) 249-258 (1992).
- M. Akaishi, "New non-metallic catalysts for the synthesis of HP/HT diamond", *Diamond and Related Materials*, 2, 183-189 (1993).
- M. Akaishi, T. Satoh, M. Ishii, T. Taniguchi and S. Yamaoka, "Synthesis of translucent sintered sintered cubic boron nitride", *J. Mater. Sci. Lett.*, 12, 1883-1885 (1993).
- M. Arima, K. Nakayama, M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, "Crystallization of diamond from a silicate melt of Kimberlite composition in high pressure and high temperature experiments", *Geology*, 21, 968-970 (1993).
- H. Kanda and S. Yamaoka, "Inhomogeneous distribution of nitrogen impurities in {111} growth sectors of high pressure synthetic diamond", *Diamond and Related Mat.*, 2, 1420-1423 (1993).
- K. Kondo, S. Sawai, M. Akaishi and S. Yamaoka, "Deformation behavior of shock-synthesized diamond powder under high pressure and high temperature", *J. Mater. Sci. Lett.*, 12, 1383-1385 (1993).
- T. Sasaki, M. Akaishi, S. Yamaoka, Y. Fujiki and T. Oikawa, "Simultaneous crystallization of diamond and cubic boron nitride from the graphite relative BC₂N under high pressure/high temperature conditions", *Chem. Mater.*, 5(5) 695-699 (1993).
- H. Sei, M. Akaishi and S. Yamaoka, "Effect of small amounts of hydrochloric acid on the synthesis of translucent sintered cubic BN", *Diamond and Related Materials*, 2, 1160-1163 (1993).
- T. Taniguchi, O. Shimomura and S. Yamaoka, "Characteristics of boron epoxy resin as a gasket for pressure generation in the 20GPa region", *Jap. J. Apply. Phys.*, 32(9A) 4012-4018 (1993).
- T. Taniguchi, J. Tanaka, O. Mishima, T. Osawa and S. Yamaoka, "Non-linear current-voltage characteristics of Be-doped cubic BN polycrystals synthesized at high pressure", *Diamond and Related Materials*, 2, 1160-1163 (1993).
- A. Onodera, M. Nakatani, M. Kobayashi, Y. Nishida and O. Mishima, "Pressure dependence of the optical-absorption edge of cubic boron nitride", *Phys. Rev. B*, 48, 2777 (1993).
- H. Kanda, M. Akaishi and S. Yamaoka, "New catalysts for diamond growth under high pressure and high temperature" *Appl. Phys. Lett.* 65, 784 (1994).
- S. Nakano, M. Akaishi, T. Sasaki, S. Yamaoka, "Segregative crystallization of several diamond-like phases from the graphitic BC₂N without an additive at 7.7GPa" *Chemistry of Materials*, 6, 2246-2251 (1994).
- M. Akaishi, H. Kanda, T. Ando, J. Tanaka, M. Kamo, Y. Sato and S. Yamaoka, "Growth morphology and physical properties of diamond grown in phosphorus catalyst", in "Advances in New Diamond Science and Technology" (ed. S. Saito et al., MYU, Tokyo, 1994) pp. 517-520.
- Y. Suetsugu, J. Tanaka, T. Taniguchi, S. Tanaka and K. Kobayashi, "Molecular orbital calculation and Auger electron spectroscopy of cubic boron nitrides", in "Advances in New Diamond Science and Technology" (ed. S. Saito et al., MYU, Tokyo, 1994) p. 541-544.
- N. Mori, H. Takahashi, K. Hoshi, T. Kikegawa, O. Shimomura, Y. Nishihara and Y. Yamaguchi, "Pressure effect on the magnetic phase diagram of H_{11-x}Ta_xFe₂ alloys", *High Pressure Research*,

- 4, 135-137 (1990).
- H. Takahashi, N. Mori, Y. Miyane, H. Kaneko, J. Susaki, C. Murayama, O. Shimomura and T. Kikegawa, "Orthorhombic to tetragonal phase transition in high T_c superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ", High Pressure Research, 4, 420-422 (1990).
- S. Endo, S. Nitawaki, T. Shige, Y. Akahama, T. Kikegawa, O. Shimomura, "X-ray study of SnO_2 under high pressure and temperature generated with sintered diamond anvils", High Pressure Research, 4, 408-410 (1990).
- I. Shirovani, K. Tsuji, M. Imai, H. Kawamura, O. Shimomura and T. Kikegawa, "Phase transition in black phosphorus at low temperature and high pressure", Phys. Lett. A 144, 102-104 (1990).
- K. Tsuji, K. Yaoita, M. Imai, T. Mitamura, T. Kikegawa, O. Shimomura, "Pressure-induced structural change of liquid Cesium", J. Non-Cryst. Solids, 117 & 118, 72-75 (1990).
- K. Yaoita, K. Tsuji, M. Imai, T. Kikegawa, O. Shimomura, "Structure of liquid Bismuth under high pressure", High Pressure Research, 4, 339-341 (1990).
- H. Fujihisa, Y. Fujii, K. Hase, Y. Ohishi, N. Hamaya, K. Tsuji, K. Takemura, O. Shimomura, "Pressure-induced molecular dissociation in iodine at low temperatures", High Pressure Research, 4, 330-332 (1990).
- D. C. Rubie, Y. Tsuchida, T. Yagi, W. Utsumi, T. Kikegawa, O. Shimomura, "An in situ X-ray diffraction study of the kinetics of the Ni_2SiO_4 transformation", J. Geophys. Res., 95, 15829-15844 (1990).
- H. Sata, S. Endo, M. Sugiyama, T. Kikegawa, O. Shimomura, "Baddeleyite-type high-pressure phase of TiO_2 ", Science, 251, 786-788 (1991).
- O. Mishima, K. Takemura and K. Aoki, "Visual observations of the amorphous-amorphous transition in H_2O under pressure", Science 254, 406 (1991).
- K. Yaoita, M. Imai, Kz Tsuji, T. Kikegawa and O. Shimomura, "Structure of Liquid Gallium and Liquid Tellurium under Pressure", High Pressure Research, 7, 229 (1991).
- K. Takemura, O. Shimomura and H. Fujihisa, "Cs (VI): a new high-pressure polymorph of cesium above 72GPa", Phys. Rev. Lett., 66, 2014-2017 (1991).
- K. Takemura, "Effect of pressure on the lattice distortion of indium to 56GPa", Phys. Rev., B44, 545-549 (1991).
- Y. Yamada, Y. Masumoto, T. Taguchi and K. Takemura, "Type conversion under hydrostatic pressure in ZnSe-ZnS strained-layer superlattices", Phy. Rev. B44, 1801-1805 (1991).
- O. Shimomura, K. Takemura, et al., "Application of an imaging plate to high-pressure x-ray study with a diamond anvil cell", Rev. Sci. Instrum., 63 (1) 967 (1992).
- K. Yaoita, K. Tsuji, et al. and O. Shimomura, "The Structure of Liquid Bismuth under Pressure", J. Non-Cryst. Sol., 150, 25 (1992).
- M. Imai, K. Yaoita, Y. Katayama, J. -Q. Chen and K. Tsuji, "Amorphization from the Quenched High Pressure Phase of Silicon and Germanium", J. Non-Cryst, Sol., 150, 49 (1992).
- K. Yaoita, K. Tsuji, et al. and O. Shimomura, "Structure of Liquid Bismuth under Pressure", in 'Recent Trends in High Pressure Research' ed. by A. K. Singh, p. 535 (Oxford & IBH, New Delhi, 1992).
- Y. Katayama, K. Yaoita, et al. and O. Shimomura, "Density Measurements of Te under High Pressure" in 'Recent Trends in High Pressure Research' ed. by A. K. Singh, p. 821 (Oxford & IBH, New Delhi, 1992).
- Y. Hayashi, et al., O. Shimomura and K. Takemura, "Raman scattering study of molecular motion of iodine precursory to its dissociation at 21GPa" in 'Recent Trends in High Pressure Research' ed. by A. K. Singh, pp. 119-121 (Oxford & IBH, New Delhi, 1992).
- H. Fujihisa, et al., K. Takemura and O. Shimomura, "Electron density distribution in solid iodine refined by maximum entropy method", in 'Recent Trends in High Pressure Research' ed. by A. K. Singh, pp. 145-147 (Oxford & IBH, New Delhi, 1992).
- K. Takemura, "Effect of pressure on the lattice distortion of indium", in 'Recent Trends in High

- Pressure Research' ed. by A. K. Singh, pp. 187-189 (Oxford & IBH, New Delhi, 1992).
- K. Takemura, O. Shimomura and H. Fujihisa, "High-pressure X-ray diffraction study of cesium up to 92GPa", in 'Recent Trends in High Pressure Research' ed. by A. K. Singh, pp. 190-192 (Oxford & IBH, New Delhi, 1992).
- M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura and K. Takemura, "X-ray observation of the structural phase transition of aluminum nitride under high pressure", *Phys. Rev. B*45, 10123-10126 (1992).
- M. Ueno, et al., O. Shimomura and K. Takemura, "Room-temperature transition of rhombohedral type boron nitride under high static pressure", *Phys. Rev. B*45, 10226-10230 (1992).
- M. Ueno, et al., O. Shimomura and K. Takemura, "Structural phase transition of III-V nitrides under high pressure", *Jap. J. Appl. Phys.* 32, Suppl. 32-1, 42-44 (1993).
- K. Yaoita, K. Tsuji, O. Shimomura, et al., "Structural study on proposed phase transition of liquid Tellurium under pressure", *J. Non-Cryst. Sol.*, 156-158, 157 (1993).
- Y. Katayama, et al., K. Yaoita and O. Shimomura, "Density of liquid Tellurium under pressure", *J. Non-Cryst. Sol.*, 156-158, 687 (1993).
- S. Yuasa, et al., K. Yaoita and O. Shimomura, "First-order magnetic phase transition in bcc FeRh-Ir alloy under high pressures to 6.2GPa", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 63, 855 (1993).
- K. Takemura and H. Fujihisa, "High-pressure structural phase transition in indium", *Phys. Rev. B*47, 8465-8470 (1993).
- I. Shirovani, S. Shiba, K. Takemura, O. Shimomura and T. Yagi, "Pressure-induced phase transitions of phosphorus-arsenic alloys", *Physica B*190, 169-176 (1993).
- N. Hamaya, et al., K. Takemura and O. Shimomura, "Crystal structure of the distorted FCC high-pressure phase of praseodymium", *J. Phys.: Condens. Matter* 5, L369-374 (1993).
- M. Yoshida, et al., K. Takemura and O. Shimomura, "Pressure-induced phase transition in SiC", *Phys. Rev. B*48, 10587-10590 (1993).
- M. Ueno, et al., O. Shimomura, and K. Takemura, "Stability of the wurtzite-type structure under high pressure: GaN and InN", *Phys. Rev. B*49, 14-21 (1994).
- K. Aoki, et al., K. Takemura, "Crystal structure of the high-pressure phase of solid CO₂", *Science*, 263, 356-358 (1994).
- Akifumi Onodera, Masaki Ueno, Minoru Yoshida, Osamu Shimomura, and Kenichi Takemura, "Synchrotron x-ray studies of hexagonal hard materials under pressure", in *Proceedings of the NIRIM International Symposium on Advanced Materials '94*, 185-190 (1994).
- Takemura Kenichi, "High-pressure structural study of barium to 90GPa", *Phys. Rev. B*50, 16238 (1994).
- T. Sekine, Y. Maruyama, M. Nagata, N. Mizutani, H. Kitagawa, and H. Inoguchi, "Shock-induced Phase Transformation of Fullerites". in *High-Pressure Science and Technology-1993*. ed. by S. C. Schmidt et al., AIP. 655-658 (1994).
- J. Akai and T. Sekine, "Shock Effect Experiments of Serpentine and Thermal Metamorphic Conditions in Antarctic Carbonaceous Chondrites", *Proc. NIPR Symposium on Antarctic Meteorites*, 7, 101-109 (1994).
- T. Sekine, "Carbon Phases Quenched from Shock-Compressed Fullerites". in *Advances in New Diamond Science and Technology*, ed. by S. Saito et al., MYU, 577-579 (1994).
- T. Sekine, "Carbon: Its Varieties and New Development", *Jap. J. Tribology*, Allerton Press, 1537-1544 (1994).
- T. Sekine, T. S. Duffy, A. M. Rubin, W. W. Anderson, and T. J. Ahrens, "Shock Compression and Isentropic Release of Granite". *Geophys. J. Intern.*, 120, 247-261 (1995).
- O. Mishima, "Reversible first-order transition between two H₂O amorphs at ~0.2GPa and ~135K", *J. Chem. Phys.*, 160, 5910 (1994).
- (総説 他)
- H. Kanda and T. Sekine, "High T-high P synthesis of diamond" in *properties and Growth of Diamond*, ed by G. Davies, IEE, 401-426 (1994).
- 三島 修, "紫外線発光素子と BN 単結晶・PN 接合"

- 日本結晶成長学会誌, 17, 39 (1990).
- 清 晴彦, 山岡信夫, “ダイヤモンドと cBN の接合結晶”, ニューダイヤモンド, 6(4) 22 (1990).
- 沢田 勉, 竹村謙一, “プレッシャーに負けずに育て! —圧力下での結晶成長—”, バウンダリー, 1990年5月号, 50 (1990).
- 三島 修, “BN のバルク成長”, 「高輝度青色発光のための電子材料技術」平木昭夫監修, 田口常正編集, サイエンスフォーラム, 東京 (1991) .
- 山岡信夫, 赤石 實, 植田文洋, “高純度 cBN 焼結体の切削工具特性”, ニューダイヤモンド, 7(3) 28 (1991).
- 山岡信夫, 赤石 實, 神田久生, “無機塩類を触媒とするダイヤモンドの合成”, 高圧力の科学と技術, 1(1) 52-59 (1992).
- 山岡信夫, 赤石 實, “新規高性能ダイヤモンド焼結体の合成研究”, ニューダイヤモンド, 8(2) 12-18 (1992).
- 山岡信夫, “ベルト型高圧合成装置における圧力・温度測定”, 圧力技術, 30(3) 143-147 (1992).
- 赤石 實, 神田久生, 山岡信夫, 福長 脩, “非金属触媒によるダイヤモンド高圧合成とその展望”, セラミックデータブック'92, pp. 263-271, 工業製品技術協会 (1992).
- 亀卦川卓美, 竹村謙一, 下村 理, 藤久裕司, 藤井保彦, “粉末回折法による高圧下の構造解析”, 日本結晶学会誌, 34, 140-147 (1992).
- 竹村謙一, “私の秘密兵器: ベベルド・ダイヤモンド・アンビルを使いこなすために”, 高圧力の科学と技術, 2(1) 84-85 (1993).
- 赤石 實, 山岡信夫, 植田文洋, 大橋忠一, “耐熱性に優れたダイヤモンド焼結体の開発”, ニューダイヤモンド, 31号, 20-21 (1993).
- 三島 修, “氷の高圧物性”, 高圧力の科学と技術, 31(2) 134-141 (1994).
- 山岡信夫, “超高圧環境 (サブテラパスカル) 利用に挑む”, 高圧ガス, 31(2) 4-6 (1994).
- 山岡信夫 “超高圧発生技術の開発と材料科学への応用”, ニューセラミックス, 8(1) 1-5 (1995).
- 竹村謙一, “超高圧力の魅力”, 省エネルギー, 47巻1号, p. 22 (1995).

10.2 特許出願

出願日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
2. 7.13	2-185949	ダイヤモンド基焼結材料 (三菱金属と共同出願)	赤石 實, 植田文洋, 神田久生, 笹野益生, 山岡信夫
2. 7.30	2-201717	耐チップング性に優れた複合焼結切削工具材およびその製造法 (三菱金属と共同出願)	赤石 實, 植田文洋, 洪時 明, 笹野益生, 山岡信夫
2. 8.16	2-216361	耐摩耗性にすぐれたダイヤモンド基焼結材料の製造法 (三菱金属と共同出願)	赤石 實, 植田文洋, 山岡信夫, 笹野益生
2. 8.31	2-230189	耐摩耗性にすぐれたダイヤモンド基焼結材料の製造法 (三菱金属と共同出願)	赤石 實, 植田文洋, 神田久生, 笹野益生, 山岡信夫
2. 9.27	2-257968	立方晶窒化ホウ素からなる紫外線, 粒子線励起発光材料	江良 皓, 三島 修, 山岡信夫
2. 9.28	2-261961	非金属触媒によるダイヤモンド砥粒の製造方法	神田久生, 山岡信夫, 赤石 實
3. 6.28	3-183473	耐摩耗性の優れたダイヤモンド基焼結材料およびその製造法 (三菱金属と共同出願)	赤石 實, 山岡信夫, 神田久生, 植田文洋
3. 6.28	3-183474	耐摩耗性の優れたダイヤモンド基焼結材料およびその製造法 (三菱金属と共同出願)	赤石 實, 山岡信夫, 神田久生, 植田文洋
3.10.31	3-313570	リン触媒によるダイヤモンド合成法	赤石 實, 神田久生, 山岡信夫
3.12. 7	3-349539	閃亜鉛鋅型窒化ホウ素焼結体のバリスターの製造法	谷口 尚, 田中順三, 大沢俊一, 三島 修, 山岡信夫
4. 2. 4	4-4761	透光性, 高純度立方晶窒化ホウ素焼結体の製造法 (東芝タンガロイと共同出願)	赤石 實, 山岡信夫, 清 晴彦, 勝村裕次
4. 9.28	4-282444	オーム性電極を備えた cBN 半導体装置とその製造方法	江良 皓, 阿川 智, 須田良好, 三島 修
5.10. 4	5-271259	高压下における溶液からの結晶の育成方法と装置	沢田 勉, 井伊伸夫, 竹村謙一
6. 8.19	6-217987	高压容器	沢田 勉, 増田安次, 竹村謙一

発 行 日 平成7年11月13日

無機材質研究所研究報告書第84号

超高压力技術に関する研究 (第4報)

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒 305 茨城県つくば市並木1丁目1番地

電 話 0298-51-3351

F A X 0298-52-7449
